



UNIVERSIDAD CARLOS III DE MADRID
ESCUELA POLITÉCNICA SUPERIOR

DEPARTAMENTO DE CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES
E INGENIERÍA QUÍMICA

INGENIERÍA TÉCNICA INDUSTRIAL MECÁNICA
PROYECTO FIN DE CARRERA

**NANOCOMPOSITES DE SÍLICE Y POLIMETILMETACRILATO.
CARACTERIZACIÓN POR ESPECTROSCOPIA INFRARROJA
POR TRANSFORMADA DE FOURIER**

AUTOR: Rubén Pantaleón López

TUTOR DEL PROYECTO: Francisco Javier González Benito

ABRIL 2009

AGRADECIMIENTOS

Mi más sincero agradecimiento a mi familia y en particular a mis padres, Luis Miguel y M^a Teresa que gracias a su ayuda he tenido la posibilidad de estudiar lo que mas me gustaba y con su aguante y dedicación han hecho posible que la Biblioteca de la Universidad Carlos III recoja un Proyecto Fin de Carrera cuya autoría me pertenece. También quisiera agradecer a mis hermanos: Iván por estar siempre ahí para cualquier cosa que necesitara y Raúl por mostrarme siempre su alegría.

Mención especial para mi novia Sarah, que ha estado en todo momento apoyándome y animándome en los momentos difíciles y complicados durante la carrera y la realización de este Proyecto Fin de Carrera y a la cual deseo que pueda aprobar su tesina. Pour ma moitié.

Por último, agradecer la labor de mi tutor, Francisco Javier González Benito por haberme ofrecido la oportunidad de realizar este proyecto y haberme aguantado durante tantos meses y al Departamento de Ciencia e Ingeniería de Materiales e Ingeniería Química por haber puesto a mi disposición sus equipos e instalaciones pues ha permitido que pueda llevar a cabo este proyecto.

Gracias a todos.

ÍNDICE

Resumen	7
Abstract.....	8
1. INTRODUCCIÓN.....	9
Referencias	13
2. FUNDAMENTOS.....	14
2.1 FUNDAMENTOS DE MATERIALES COMPUESTOS.....	15
2.1.1 Materiales compuestos: definición.....	15
2.1.2 Clasificación de los materiales compuestos	16
2.1.2.1 Clasificación según el tipo de matriz.....	16
2.1.2.2 Clasificación según la forma del refuerzo	18
Bibliografía.....	20
2.2 MATRICES POLIMÉRICAS	21
2.2.1 Los plásticos	21
2.2.2 Clasificación de los polímeros.....	22
2.2.2.1 Clasificación según la composición química.....	22
2.2.2.2 Clasificación según su origen.....	22
2.2.2.3 Clasificación según los monómeros de partida	23
2.2.2.4 Clasificación según la estructura	23
2.2.2.5 Clasificación según el comportamiento mecánico y térmico	23
2.2.2.6 Clasificación según la estereoisomería.....	24
2.2.2.7 Clasificación según la ordenación de las cadenas	25
2.2.3 Síntesis de polímeros	25
2.2.4 Propiedades de los polímeros	27
Bibliografía.....	29
2.3 MATERIALES NANOCOMPUESTOS.....	30
2.3.1 Introducción.....	30
2.3.2 Clasificación de los nanocomposites	31
2.3.2.1 Materiales compuestos reforzados con nanopartículas	32
2.3.2.2 Materiales compuestos reforzados con estructuras laminares.....	32
2.3.2.3 Materiales compuestos reforzados con nanofibras.....	35
2.3.2.4 Materiales compuestos reforzados con nanotubos de carbono.....	35
2.3.3 Preparación de nanocomposites	36
2.3.4 Propiedades de los nanocomposites	38
2.3.4.1 Propiedades mecánicas	38
2.3.4.2 Propiedades viscoelásticas.....	40
2.3.4.3 Cristalinidad	41

2.3.4.4	Cambio densidad/volumen	41
2.3.4.5	Luminiscencia.....	41
2.3.4.6	Resistencia a la llama	42
	Referencias	43
	Bibliografía.....	44
2.4	NANOPARTÍCULAS DE SÍLICE	45
2.4.1	Efecto de nanopartículas de sílice en la estabilidad térmica del poli (metacrilato de metilo).....	45
	Bibliografía.....	48
2.5	EL POLIMETACRILATO DE METILO (PMMA)	49
2.5.1	Estructura del PMMA.....	49
2.5.2	Polimetacrilato de metilo.....	51
2.5.3	Propiedades.....	52
2.5.4	Aplicaciones	55
2.5.5	Diferencias entre acrilato y metacrilato.....	59
	Bibliografía.....	60
2.6	TEMPERATURA DE TRANSICIÓN VÍTREA	61
2.6.1	Introducción.....	61
2.6.2	Influencia de la temperatura en las propiedades de los polímeros	61
2.6.3	Fenomenología de la transición vítrea.....	63
2.6.4	Factores que afectan a la temperatura de transición vítrea.....	66
2.6.4.1	Influencia de la naturaleza química	67
2.6.4.2	Efecto de la presión	68
2.6.4.3	Efecto de los diluyentes o plastificantes.....	69
2.6.4.4	Efecto del peso molecular.....	69
2.6.4.5	Efecto de la introducción de un comonomero	71
2.6.4.6	Otros efectos	71
	Bibliografía.....	73
2.7	ESPECTROSCOPIA INFRARROJA	74
2.7.1	La región infrarroja.....	74
2.7.2	El espectro	74
2.7.2.1	Características.....	75
2.7.3	Vibraciones moleculares.....	77
2.7.4	Espectrofotómetros infrarrojos	80
2.7.4.1	El espectrofotómetro IR	81
2.7.5	Aplicaciones analíticas	84
	Bibliografía.....	86

3.	PARTE EXPERIMENTAL.....	87
3.1	MATERIALES.....	88
3.1.1	Polimetilmetacrilato (PMMA).....	88
3.1.2	Nanopartículas de Sílice “Fumed Sílica”	90
3.2	PREPARACIÓN DE MUESTRAS.....	95
3.3	PREPARACION DE PASTILLAS.....	95
3.4	TÉCNICAS INSTRUMENTALES.....	100
3.5	CONTROL DE HORNOS INDUSTRIALES.....	105
3.5.1	Pantalla principal.	106
3.5.2	Perfiles.....	108
3.5.2.1	Definición.....	108
3.5.2.2	Creación.....	108
3.5.2.3	Edición.....	110
3.5.2.4	Ejecución.....	112
3.5.3	Hornos.	115
3.5.3.1	Añadir/Eliminar:.....	115
3.5.3.2	Editar:	116
3.5.3.3	Parámetros de Control:	117
	Bibliografía.....	118
3.6	LA MOLIENDA MECÁNICA DE ALTA ENERGÍA.....	119
4.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	120
4.1	ASIGNACIÓN DE BANDAS	121
4.1.1	Absorbancia en función del número de onda	123
4.1.1.1	PMMA con un 0 % de nanopartículas de sílice.....	126
4.1.1.2	PMMA con un 2 % de nanopartículas de sílice.....	130
4.1.1.3	PMMA con un 4 % de nanopartículas de sílice.....	133
4.1.1.4	PMMA con un 6 % de nanopartículas de sílice.....	137
4.1.1.5	PMMA con un 10 % de nanopartículas de sílice.....	141
4.1.1.6	PMMA con un 20 % de nanopartículas de sílice.....	144
4.2	EFFECTO DE LA TEMPERATURA. ESTUDIO POR FTIR DE LA DINAMICA MOLECULAR DEL PMMA.....	147
4.2.1	Número de onda promedio en función de la temperatura	149
4.2.2	Relación de absorbancias en función de la temperatura.....	156

4.3	EFFECTO DE LA PRESENCIA DE NANOPARTÍCULAS. ESTUDIO POR FTIR DE LA DINAMICA MOLECULAR DEL PMMA.....	160
4.3.1	Efecto de la cantidad de nanopartículas.	163
4.3.1.1	Número de onda promedio en función del porcentaje.....	163
4.3.1.2	Relación de absorbancias en función del porcentaje.....	164
	Referencias	166
	Bibliografía.....	167
4.4	CONCLUSIONES.....	168



RESUMEN

En este proyecto fin de carrera se aborda un estudio que fundamentalmente se centra en análisis de la estructura y dinámica molecular del polímero utilizado como matriz en materiales nanocompuestos formados por la combinación de nanopartículas de sílice y polimetilmetacrilato (PMMA). En concreto se analiza el efecto que tiene la presencia de nanopartículas. Para ello, mediante molienda mecánica de alta energía (HEBM), se prepararon diferentes muestras con distintos porcentajes en peso de nanopartículas de sílice (0%, 2%, 4%, 6%, 10% y 20%), asegurándose así una dispersión homogénea de las partículas. Se utilizó espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) para estudiar la estructura y dinámica del PMMA en función de la cantidad de nanopartículas presentes. Para ello se realizaron espectros FTIR en función de la temperatura. Los resultados obtenidos mostraron la existencia de variaciones en la posición de las bandas de absorción infrarroja asociadas al grupo éster del PMMA así como de sus absorbancias relativa tanto en función de la temperatura como de la cantidad de nanopartículas. De esta manera se pudieron obtener temperaturas de transición vítrea del PMMA en los distintos materiales nanocompuestos preparados sin poderse detectar una variación clara en función de la cantidad de nanopartículas.



ABSTRACT

The aim of this work is mainly the study of the structure and molecular dynamics of the polymer used as the matrix in the nanocomposite materials formed by the combination of silica nanoparticles and polymethymethacrylate (PMMA). In particular, the effect of the presence of nanoparticles is analyzed. In order to do this, samples with different amounts of nanoparticles (0%, 2%, 4%, 6%, 10% y 20%, weight percentages) were prepared by high energy ball milling (HEBM), ensuring a homogeneous dispersion of the particles within the polymer. Fourier transformed infrared spectroscopy (FTIR) was used to study the structure and dynamics of the PMMA as a function of the amount of nanoparticles. FTIR spectra were obtained as a function of temperature. The results obtained shown: i) the existence of variations in the position of certain infrared absorption bands associated to the ester group of the PMMA and ii) changes in the relative absorbance with both the temperature and the amount of nanoparticles. In this way, glass transition temperatures of the PMMA, T_g , in the nanocomposites could be obtained but, as a function of the amount of nanoparticles, a clear variation in T_g could not be detected.



1. INTRODUCCIÓN



Hoy en día, una importante fracción de la sociedad es consciente del gran interés ⁽¹⁾ surgido en los últimos años en relación a los nano-materiales, dentro de los cuales podríamos enmarcar los denominados *materiales nanocompuestos*. Entre ellos, los polímeros reforzados con nanopartículas son muy prometedores en el sentido de que, en muchos casos, exhiben propiedades únicas; por ejemplo, aquellas requeridas para aplicaciones especiales como: apantallamiento eléctrico, magnético, de radiación ultravioleta. En general, estas propiedades especiales las suministran las nanopartículas, mientras que el polímero actúa con una matriz, también con propiedades concretas, en la que se dispersan dichas partículas y dan consistencia al material.

En general, estas propiedades, en unos casos mejoradas y en otros, únicas, sólo se pueden conseguir si existe una adecuada dispersión de las nanopartículas en el interior del polímero que actúa como matriz. De hecho, el objetivo es obtener la misma distancia entre partículas con interfases homogéneas que, en el caso ideal, implicarían una perfecta superficie impregnada del polímero.

Se acepta por norma general que la llamada “zona interfacial” tenga un papel importante a la hora de inducir importantes cambios en las propiedades observadas en polímeros mezclados con nanopartículas. La zona interfacial se define como la región que rodea a cada partícula donde la dinámica de las cadenas de polímero podría ser alterada debido al contacto con las nanopartículas (resultando la movilidad limitada o mejorada) más los alrededores de la matriz influidos por la capa directamente en contacto con el relleno (las nanopartículas). De hecho, el tamaño pequeño de las nanopartículas hace que la zona interfacial sea una importante fracción de todo el material y por tanto puede ser considerada como uno más de los constituyentes del material compuestos. Sin embargo, no es un trabajo fácil la realización de análisis específicos para estudiar adecuadamente la región de la interfase y por tanto se requieren unos esfuerzos considerables para enfocar este asunto.

Bansal y colaboradores ⁽¹⁾ han estudiado recientemente el comportamiento térmico de una fina capa de polímero para posteriormente extrapolar sus resultados al comportamiento térmico de las nanopartículas con los polímeros. Sus experimentos están basados en la hipótesis de que el polímero próximo a la superficie de las nanopartículas debería comportarse de un modo similar al de una fina película del mismo polímero, depositada sobre un sustrato con la misma naturaleza que las nanopartículas. Sin embargo, varios trabajos han mostrado que la dinámica de la superficie de un polímero podría ser bastante diferente de la mayor parte de la nanopartícula y por tanto se debería llevar a cabo nuevos experimentos para reforzar las conclusiones extraídas de los experimentos en las películas. Algunos investigadores han intentado superar estas complicaciones estudiando por ejemplo un modelo de polímeros nanocompuestos que consta de una película de polímero limitado entre láminas de sílice.



Dos resultados experimentales se han obtenido para la temperatura de transición vítrea, T_g , de las películas finas de polímero: i) T_g es función del espesor ii) T_g puede cambiar si la película del polímero es depositada sobre un sustrato. Cuando el espesor de la película del polímero disminuye y hay unas interacciones favorables entre el polímero y el sustrato, se ha encontrado que por lo general existe una mejora o estabilidad en la temperatura de transición vítrea (su valor aumenta), mientras que cuando el espesor disminuye en una película de polímero con una interacción pobre entre el polímero y el sustrato, se observa una disminución de T_g . En el caso de interacciones favorables entre el polímero y el sustrato, se han llevado a cabo una serie de experimentos con reflexión de neutrones que han mostrado que existe un incremento en densidad del polímero a medida que este está más próximo a la superficie del sustrato. Todos estos resultados parecen estar relacionados con la conformación adoptada por las cadenas de polímeros en la superficie del sustrato que permite un mejor ensamblaje macromolecular. Por ejemplo, hay estudios que hacen hincapié en la existencia de cambios conformacionales en el PMMA sobre la superficie de aluminio debido a la existencia de lazos iónicos generados por la hidrólisis de grupos éster sobre la superficie de aluminio ⁽¹⁾. Sin embargo, Grohens y colaboradores ⁽¹⁾, basados en los trabajos previos de O' Reilly ⁽¹⁾, estimaron, utilizando la espectroscopia de absorción infrarroja, que las energías conformacionales en las interfases eran diferentes debido a restricciones impuestas por la superficie al movimiento de las cadenas.

Debido a esto, parece oportuno dar un paso más para realizar estos estudios en polímeros reforzados con nanopartículas con el objetivo de estudiar la influencia de estos refuerzos en las conformaciones macromoleculares y para entender su relación con las propiedades finales del material “real” nanocompuesto.

Recientemente, González-Benito y colaboradores ⁽¹⁾ han utilizado un proceso de molienda de alta energía (HEBM), como método para mezclar el polímero con nanopartículas inorgánicas en estado sólido, logrando una extraordinaria dispersión de nanopartículas en el polímero. Sin embargo, no está claro todavía cuál es el efecto que las fuerzas impuestas en la mezcla provocan en la estructura del polímero y qué tipo de adhesión se logra entre las nanopartículas y el polímero. Esto nos ha conducido a considerar dos objetivos principales utilizando espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR): i) determinar cuál es el efecto de la presencia de nanopartículas en la estructura molecular de cadenas poliméricas de un PMMA comercial y ii) en la dinámica del mismo polímero teniendo en cuenta además la influencia de la cantidad de nanopartículas presentes. Este estudio debería suministrar una importante información para estudiar que tipo de interacciones y colocaciones entre las macromoléculas y nanopartículas se requieren para lograr una buena dispersión de nanopartículas en el polímero, como el obtenido por HEBM.



La espectroscopia infrarroja es la medida de la absorción de luz infrarroja por una muestra. Podemos decir que una especie química vibra constantemente, sus enlaces se alargan, se contraen y se flexionan unos con respecto a otros. La absorción de la luz infrarroja, es decir de la energía asociada a dicha radiación, produce cambios en las vibraciones de una especie química.

La radiación en la región del denominado infrarrojo medio ($\sim 4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$) corresponde a las frecuencias de vibración de las moléculas. Cuando una molécula absorbe luz infrarroja comienza a vibrar de una determinada manera.

La espectroscopia IR es una técnica imprescindible para identificar materiales. En este sentido se utiliza como técnica de análisis, tanto cualitativa como cuantitativa. Pero también es muy útil como técnica de estudio estructural. El espectro infrarrojo nos ayuda a conocer la estructura de un compuesto nuevo porque nos indica qué grupos se encuentran en una molécula, o no están en ella. Un grupo determinado de átomos da origen a bandas de absorción características, es decir, un grupo específico absorbe luz de frecuencias determinadas. Así por ejemplo, proporciona información acerca de las conformaciones de macromoléculas (polímeros), de su estructura estereoquímica, y acerca de la cristalinidad y orientación del polímero.

El polimetacrilato de metilo es un termoplástico amorfo y la propiedad más sobresaliente del PMMA es su transparencia óptica y su ausencia de color lo que hacen que sea altamente útil en todas las aplicaciones en que la transmisión de la luz es importante. Los usos para automóviles, principalmente en lentes para pilotos traseros y luces de señales, consumen más de la mitad del polvo de moldeo del polimetacrilato de metilo.

En particular, es conocido que la energía conformacional es una importante característica molecular. Probablemente a causa de su simplicidad, la espectroscopia infrarroja ha sido el método más valioso para medir las diferencias de energía entre isómeros conformacionales y ha sido aplicada a los polímeros. Debido a esto, la simplicidad de uso de la espectroscopia infrarroja fue elegida para este trabajo.



REFERENCIAS

- (1) J. Gonzalez-Benito, G. Gonzalez-Gaitano. Macromolecules , Vol. 41, 4777-4785, (2008).



2. FUNDAMENTOS



2.1 FUNDAMENTOS DE MATERIALES COMPUESTOS

2.1.1 Materiales compuestos: definición

¿Qué es un material compuesto? Desafortunadamente no existe una definición ampliamente aceptada de lo que es un material compuesto. Un material compuesto es definido por un diccionario como algo hecho de diferentes partes (componentes o constituyentes). A escala atómica ciertos materiales, como algunas aleaciones metálicas y materiales poliméricos, pueden considerarse como materiales compuestos porque se componen de agrupamientos atómicos diferentes. Desde el punto de vista microestructural (de 10^{-4} a 10^{-2} cm) una aleación de metal, como un acero al carbono simple que contiene ferrita y perlita, podría considerarse como un material compuesto porque la ferrita y la perlita son componentes visibles y distintivos cuando se observan en el microscopio óptico. A escala macroestructural (10^{-2} cm, aproximadamente) un plástico reforzado con fibra de vidrio, en el que la fibra de vidrio puede ser reconocida fácilmente a simple vista, podría considerarse como un material compuesto. Por tanto ahora se ve que la dificultad que implica definir un material compuesto consiste en las limitaciones de tamaño que se imponen en los componentes que forman parte del material. En el diseño de ingeniería, un material compuesto consiste en un material formado por constituyentes en un rango de escalas que va de micro a macro, e incluso favorece el nivel macro. Por tanto una definición general de un material compuesto podría ser la siguiente:

Un material compuesto es un sistema de materiales formado por una mezcla o combinación debidamente dispuesta de dos o más micro o macroconstituyentes que difieren en forma y composición química y son esencialmente insolubles entre sí.

No obstante, hoy en día los denominados nanocomposites son materiales que están encontrando muchas aplicaciones por lo que a la definición anterior habría que añadirle el término nano.

La mayoría de las tecnologías modernas requieren materiales con una combinación inusual de propiedades, imposible de conseguir con los metales, las cerámicas y los polímeros convencionales. Esta necesidad es muy evidente en aplicaciones espaciales, subacuáticas y en los transportes. Un ejemplo de ello es que los ingenieros aeronáuticos solicitan, cada vez más, materiales de baja densidad que sean resistentes y rígidos, y también resistentes al impacto, a la abrasión y a la corrosión. Esta es una combinación de características bastante extraordinaria. Frecuentemente, los materiales más resistentes son relativamente densos; además, un incremento de la resistencia y de la rigidez se traduce por norma general en una disminución de la resistencia al impacto.



La principal importancia que tiene un material compuesto para la ingeniería es que dos o más materiales diferentes se combinan para formar otro cuyas propiedades son superiores a las de sus componentes individuales (sinergia).

2.1.2 Clasificación de los materiales compuestos

Los materiales compuestos se clasifican en primer término con arreglo a la matriz. Por consiguiente, tenemos materiales compuestos de matriz metálica, de matriz polimérica y de matriz cerámica. Asimismo, se clasifican según la forma del refuerzo. Por tanto hay materiales compuestos particulados, de fibra y laminares. En la mayor parte de las aplicaciones, el refuerzo tiene una resistencia mecánica y un módulo mayor que el de la matriz.

2.1.2.1 Clasificación según el tipo de matriz

- **Matriz metálica:**

Los materiales compuestos de matriz metálica han sido desarrollados principalmente para componentes aeroespaciales y de motores de automoción. Poseen alta resistencia y muy bajo peso. Se clasifican en tres grandes grupos, de acuerdo con el tipo de refuerzo incorporado: reforzados con fibra continua, reforzados con fibras discontinuas y reforzados con partículas.

Así, encontramos como ejemplos de los materiales compuestos de matriz metálica las aleaciones de aluminio con refuerzos de fibras de boro, aleaciones de aluminio reforzados con partículas de alúmina y carburo de silicio, etc.

En los Compuestos de Matriz Metálica se mejora el comportamiento a fluencia respecto de la aleación base, pudiendo obtenerse una direccionalidad de las propiedades; este incremento de resistencia va unido a una disminución de la tenacidad de la aleación. Se requieren fibras especiales para evitar la reacción química fibra-matriz a altas temperaturas; los costes de fabricación son muy elevados, y se dispone de poca experiencia de su comportamiento en servicio.

- **Matriz cerámica:**

Los materiales compuestos de matriz cerámica son más recientes, y mejoran las propiedades mecánicas como la resistencia y tenacidad de los materiales cerámicos tradicionales, especialmente en rangos de bajas temperaturas.

También se clasifican de acuerdo con el tipo de refuerzo incorporado: reforzados con fibras continuas, reforzados con fibras discontinuas y reforzados con partículas.



Las principales fibras de refuerzo que se combinan con las matrices cerámicas son las de carburo de silicio y las de óxido de aluminio, y en el caso de fibras discontinuas y partículas se utilizan como refuerzo agujas cerámicas de carburo de silicio.

Los Compuestos de Matriz Cerámica presentan una enorme complejidad, tanto en su comportamiento como en su producción industrial. El objetivo es disponer de un material cerámico con la inherente resistencia térmica de los cerámicos, pero con un valor de tenacidad que permita su utilización en aplicaciones estructurales. Tejidos tridimensionales de fibra de grafito, entre los que se infiltra una matriz de carbono mediante un proceso iterativo de pirólisis y/o de posición en fase vapor, se han desarrollado para el revestimiento externo de los transbordadores espaciales, o como frenos de disco para aviones y automóviles de competición.

- **Matriz polimérica:**

En cuanto a los materiales compuestos de matriz polimérica, podemos definirlos como materiales con buenas propiedades mecánicas, resistentes a la corrosión y a los agentes químicos, y que dadas sus particulares características, pueden ser moldeados con absoluta libertad de formas. Son aquellos materiales en los cuales la matriz está constituida por un polímero y el refuerzo es algún tipo de fibra, ya sea sintética o inorgánica.

Podemos destacar entre éstos los materiales compuestos termoestables, con sus principales grupos de matrices, las resinas poliéster, viniléster, *epoxi*, y fenólicas; y, como materiales de refuerzo, las fibras de vidrio, las aramídicas (*kevlar*) y las de carbono, tomando la forma de numerosos tipos de estructuras textiles simples o combinadas.

Los Compuestos de Matriz Polimérica son los mejor caracterizados y los de mayor utilización industrial. Desde 1980, aviones civiles y militares incorporan progresivamente estos materiales en su estructura externa, hasta un 40 por 100 del peso total. Se requiere todavía mejorar su tolerancia al daño, o capacidad de la estructura para soportar los accidentes usuales de servicio (corrosión, impactos, etc.), sin una degradación significativa de sus propiedades.



2.1.2.2 Clasificación según la forma del refuerzo

- **Materiales compuestos reforzados con partículas:**

Un material compuesto particulado es aquel en el que la partícula de refuerzo tiene aproximadamente las mismas dimensiones en todas direcciones. Por tanto, las partículas pueden ser bastones, esferas, hojuelas y de muchas otras formas cuyas razones de apariencia son de alrededor de 1.0. La razón de apariencia es el cociente del largo entre la dimensión de sección transversal.

En estos materiales compuestos, el tamaño, forma y distribución, además de la proporción y el módulo de las partículas, afectan las propiedades del material compuesto. Por lo regular, las partículas de tamaño más pequeño y más redondeadas dan mejores resultados.

- **Materiales compuestos reforzados con fibras:**

La mayoría de los materiales compuestos reforzados con fibra consiguen una mejor resistencia a la fatiga, mejor rigidez y una mejor relación resistencia-peso, al incorporar fibras resistentes y rígidas aunque frágiles, en una matriz más blanda y dúctil. El material de la matriz transmite la fuerza a las fibras, las cuales soportan la mayor parte de la fuerza aplicada. La resistencia del material compuesto puede resultar alta a temperatura ambiente y a temperaturas elevadas.

Se emplean muchos tipos de materiales de refuerzo. Durante siglos se ha utilizado la paja para reforzar los ladrillos de barro o adobes. En las estructuras de hormigón se introducen varillas de acero de refuerzo. Las fibras de vidrio en una matriz polimérica producen un material para aplicaciones en las industrias de automoción y aeroespacial.

Se considera un material compuesto de fibras discontinuas si la longitud de éstas no influye en las propiedades del material; por el contrario, si la longitud de las fibras influye en las propiedades del material, éste estará reforzado con fibras discontinuas. Las propiedades del compuesto son más difíciles de predecir cuando las fibras son discontinuas, debido a que los extremos de cada fibra soportan menor carga que el resto de las fibras.



En la actualidad, las tres fibras de uso más extendido son las de vidrio, de carbono/ grafito y de la aramida, conocida como Kevlar.

:

- **Materiales compuestos estructurales**

Los compuestos laminares y los paneles sándwich son dos de los compuestos estructurales más comunes; a continuación se ofrece una visión superficial de estos materiales.

a) Materiales compuestos laminares:

Los laminares están formados por paneles unidos entre sí por algún tipo de adhesivo. Lo más usual es que cada lámina esté reforzada con fibras y tenga una dirección preferente, más resistente a los esfuerzos. De esta manera obtenemos un material isótropo, uniendo varias capas marcadamente anisótropas. Es el caso, por ejemplo, de la madera contrachapada, en la que las direcciones de máxima resistencia forman entre sí ángulos rectos.

b) Paneles sándwich:

Los paneles sándwich consisten en dos láminas externas o caras, separadas por una capa de material menos denso, o núcleo, que tiene baja rigidez y baja resistencia. Las caras resisten la mayor parte de las cargas en el plano, y también cualquier esfuerzo de flexión transversal. Los materiales de las caras suelen ser aleaciones de aluminio, plásticos reforzados con fibras, titanio, acero y madera contrachapada. Las funciones del núcleo son: separar las caras externas, resistir la deformación perpendicular al plano de la cara, y dar cierto grado de resistencia a la cizalladura a lo largo de los planos perpendiculares a las caras.

Se construyen paneles sándwich para gran cantidad de aplicaciones: techos, suelos y paredes de edificios, y, en aviación, para revestimientos de alas, fuselajes y planos estabilizados de cola de aviones.

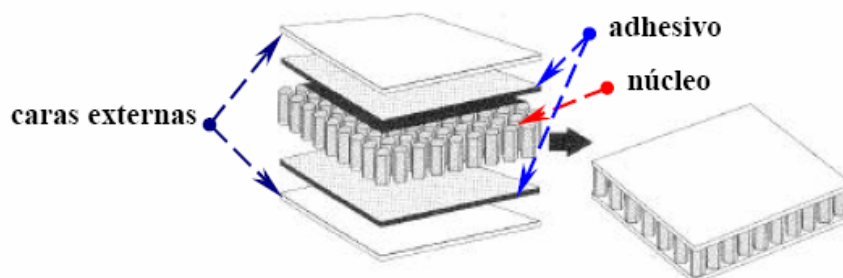


Figura 1: Diagrama esquemático de la fabricación de un panel sándwich con un núcleo en panel



BIBLIOGRAFÍA

1. L/S 620 SMI: “Fundamentos de la ciencia e ingeniería de materiales”; William F. Smith. Mc Graw Hill.
2. L/S 620 SHA: “Introducción a la ciencia de materiales para ingenieros”. James F. Shackelford.
3. <http://www.edicionsupc.es/ftppublic/pdfmostra/NA01201M.pdf>
4. L/S 620 MAN: “Ciencia de materiales: selección y siseño”. Mangonon, Pat. L.
5. L/S 620 ASK: “Ciencia e ingeniería de los materiales”. Donald R. Askeland
6. L/S 620 SMI: “Fundamentos de la ciencia e ingeniería de materiales”. Smith, William F. McGraw-Hill.
7. L/S 620 CAL: “Introducción a la ciencia e ingeniería de los materiales”. Calister, William D. Reverte.



2.2 MATRICES POLIMÉRICAS

2.2.1 Los plásticos

La palabra polímero significa literalmente “muchas partes”. Por tanto, puede considerarse un material polimérico sólido como aquel que contiene múltiples partes o unidades enlazadas químicamente y que están unidas entre sí para formar un sólido.

Los polímeros, que incluyen materiales tan diversos como plásticos, cauchos y adhesivos, son moléculas orgánicas gigantes en cadena, con pesos moleculares desde 10.000 hasta más de 1.000.000 g/mol. La polimerización es el proceso mediante el cual moléculas más pequeñas se unen para crear estas moléculas gigantes. Los polímeros son a menudo utilizados como fibra y como matriz en materiales compuestos.

Los polímeros naturales como la seda, la celulosa, el almidón o la goma que se obtiene del látex de algunas plantas son conocidos desde hace mucho tiempo. Los primeros polímeros artificiales surgieron como imitación de los polímeros naturales. Es el caso del caucho sintético, que pretendía subsanar las limitaciones en la oferta del caucho natural, o del nailon, que se usó para sustituir a la seda en la fabricación de medias y otras prendas. Aunque el interés por los polímeros artificiales es reciente, actualmente se han convertido en uno de los materiales más abundantes. Con ellos se fabrican toda clase de tejidos y recubrimientos, herramientas profesionales, utensilios de cocina y de mesa, juguetes, neumáticos, múltiples piezas de las carrocerías de automóviles y un sinnúmero de objetos de uso diario.

Los polímeros *comerciales* son materiales ligeros resistentes a la corrosión, de baja resistencia y rigidez, y no son adecuados para uso a altas temperaturas. Sin embargo, son relativamente económicos y fácilmente transformables en una diversidad de formas, desde bolsas de plástico a engranajes metálicos y bañeras. Los polímeros *ingenieriles* están diseñados para dar una mejor resistencia o mejor rendimiento a temperaturas elevadas. Estos últimos se producen en cantidades relativamente pequeñas y son costosos. Algunos de los polímeros ingenieriles pueden funcionar a temperaturas tan altas como 350° C.

Los polímeros también tienen muchas propiedades físicas útiles. Algunos, como el polimetilmetacrilato con nombres comerciales como lucita o plexiglás, son transparentes y pueden remplazar a los vidrios cerámicos. Aunque la mayor parte de los polímeros son aislantes eléctricos, algunos polímeros especiales (como los acetales), y materiales compuestos basados en polímero, poseen una conductividad eléctrica útil. Los polímeros también son resistentes a la corrosión y al ataque químico.



El consumo medio de materiales plásticos en los países industrializados es de 70 Kg. / habitante-año (España, 1995). Un 70 por 100 de este consumo lo componen cinco variedades de polímeros (Policloruro de vinilo, Polietileno de alta y baja densidad, Polipropileno y Poliestireno), en aplicaciones como recipientes, embalaje, tuberías, menaje del hogar, etc. Dos características de los plásticos justifican este uso generalizado: su facilidad para moldearse a geometrías complicadas en tiempos muy cortos y su resistencia a la intemperie.

2.2.2 Clasificación de los polímeros

A continuación se describen los distintos tipos de clasificación de los polímeros.

2.2.2.1 Clasificación según la composición química

Según su **composición química** se pueden separar dos grandes grupos:

- *Polímeros inorgánicos*. Se trata de macromoléculas formadas a partir de enlaces covalentes pero sin la intervención de moléculas de hidrocarburos en su composición. Se pueden clasificar, en función de su estructura, en: *siliconas* (la composición es básicamente Si y O), azufres poliméricos (a base de S), *fosfocenos* (P y N) y fibras de carbono y grafito (obviamente con C en su composición).
- *Polímeros orgánicos*. Formados a partir de hidrocarburos o sus derivados. Se clasifican, según el tipo de reacción de polimerización que los origina, en poliésteres, poliamidas, etc.

2.2.2.2 Clasificación según su origen

Según su **origen** se pueden distinguir dos tipos de polímeros:

- *Naturales*. Aunque ocasionalmente puedan encontrarse algunos polímeros naturales inorgánicos, la inmensa mayoría son polímeros orgánicos generados por la actividad de los seres vivos que los utilizan con fines estructurales, funcionales y de reserva energética. Las fibras textiles tradicionales, tanto vegetales como animales, son fibras construidas a partir de cadenas de polímeros naturales (polisacáridos y proteínas).



- *Artificiales.* La historia de los polímeros artificiales comienza a mitad del siglo XX y crece exponencialmente hasta la actualidad, en la que su volumen de producción sobrepasa al del resto de productos químicos orgánicos. Se puede distinguir entre los derivados de productos naturales mediante modificación química, como la metilcelulosa o la nitrocelulosa, y los obtenidos por polimerizaciones artificiales, como el nailon o el polietilenglicol.

2.2.2.3 Clasificación según los monómeros de partida

Según los **monómeros de partida** los polímeros se dividen en:

- Homopolímeros, formados a partir de un solo tipo de unidades de monómero.
- Copolímeros, producidos a partir de dos o mas monómeros distintos que <<copolimerizan>>.

2.2.2.4 Clasificación según la estructura

Según la **estructura de las cadenas** los polímeros pueden ser:

- *Polímeros lineales*, cuando las cadenas están formadas por monómeros que poseen solo dos puntos de unión con los otros monómeros.
- *Polímeros ramificados*, cuando los monómeros poseen tres o más puntos de unión de modo que de una cadena pueden surgir cadenas laterales en otra dirección.

2.2.2.5 Clasificación según el comportamiento mecánico y térmico

El método más usado para clasificar los polímeros es en función de su **comportamiento mecánico y térmico**.

Los **polímeros termoplásticos** se componen de moléculas lineales largas, cada una de las cuales puede tener cadenas o grupos laterales (es decir, moléculas ramificadas, pero no unidas por enlaces transversales). Al calentarse, las cadenas individuales se deslizan y provocan un flujo plástico. Por tanto, se pueden derretir y moldear una y otra vez por calentamiento y enfriamiento, lo que permite utilizar de nuevo los desperdicios.



No ocurren cambios químicos durante la deformación, pero el termoplástico puede quemarse en alguna medida. En consecuencia, debe tenerse cuidado de no degradar, descomponer o inflamar estos materiales. Su temperatura de reblastecimiento varía con el tipo y calidad del polímero. En general los termoplásticos ofrecen mayor resistencia al impacto, más facilidad de tratamiento y adaptabilidad a diseños complejos que los termofijos.

Los **polímeros termofijos** son resinas que experimentan un cambio químico, llamado curado, durante su elaboración a fin de formar estructuras con enlaces transversales y tornarse permanentemente insolubles e infusibles. Por tanto, no se pueden derretir y procesar de nuevo. Los desperdicios de polímeros termofijos deben ser desechados o utilizados como relleno de bajo costo en otros productos. Los termofijos se suministran en forma líquida o como polvo de moldeo sólido parcialmente polimerizado. Cuando aun no han sido curados, los termofijos se pueden moldear para darles la forma del producto terminado, con o sin aplicación de presión, para después curarlos o polimerizarlos mediante productos químicos o calor.

Los **elastómeros** son materiales flexibles de modulo pequeño que pueden estirarse repetidamente hasta al menos dos veces su longitud original, y que después recuperan aproximadamente esa longitud al desaparecer el esfuerzo.

2.2.2.6 Clasificación según la estereoisomería

Respecto a la **estereoisomería**, desde el punto de vista de la ordenación espacial, los polímeros que poseen átomos ópticamente asimétricos pueden clasificarse en:

- *Atácticos*, si los átomos asimétricos que se encuentran en el polímero presentan sus configuraciones distribuidas al azar.
- *Isotácticos*, si todos los átomos asimétricos tienen la misma configuración.
- *Sindiotácticos*, si están ordenados alternativamente según una y otra configuración.

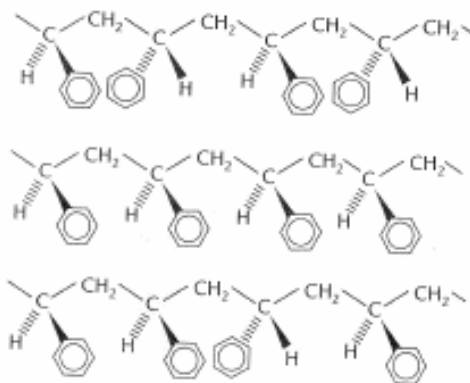


Figura 2: De arriba abajo, polímero sindiotático (configuraciones alternadas), isotático (configuraciones idénticas) y atático (configuraciones distribuidas al azar)

2.2.2.7 Clasificación según la ordenación de las cadenas

Según la **ordenación de las cadenas** puede distinguirse entre:

- *Cristalinos*, en realidad no se trata de cristales en sentido estricto, pero se usa el término para designar aquellos polímeros cuyas largas cadenas se ordenan paralelamente unas a otras y se unen químicamente. Así, el conjunto o fibra resultante tiene una elevada resistencia a la tracción. Es el caso de las fibras de celulosa.
- *Amorfos*. En ellos las cadenas de polímero no se alinean ni se producen uniones transversales entre ellas. Si se calientan, las cadenas pueden deslizarse libremente unas respecto a otras. El polímero se ablanda y se vuelve pegajoso y, eventualmente, puede llegar a fundirse. A temperaturas por debajo de las que se producen el estado pegajoso, los polímeros amorfos son blandos y elásticos, y, a temperaturas más bajas, se endurecen y adoptan un aspecto vítreo.

2.2.3 Síntesis de polímeros

Los polímeros provienen mayoritariamente del petróleo. Un 4 por 100 de la producción mundial de petróleo se convierte en plástico. Después de un proceso de *cracking* y *reforming*, se tienen moléculas simples, como etileno, benceno, etc, a partir de las que comenzará la síntesis del polímero.



Se distinguen dos métodos de polimerización.

Polimerización por adición: El polímero es sintetizado por la adición de monómero insaturado a una cadena de crecimiento. Por este procedimiento se sintetizan el polietileno, y las distintas poliofelinas, polímeros vinílicos y acrílicos que se muestran en la tabla 1.

El monómero será una molécula con doble enlace o en anillo, estable químicamente y normalmente un gas o líquido volátil a temperatura ambiente.

Abreviatura	Nombre	Monómero
PE	Polietileno	$\text{CH}_2 = \text{CH}_2$
PP	Polipropileno	$\text{CH}_2 = \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}$
PS	Poliestireno	$\text{CH}_2 = \underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}}$
PVC	Policloruro de vinilo	$\text{CH}_2 = \underset{\text{Cl}}{\text{CH}}$
PAN	Poliacronitrilo	$\text{CH}_2 = \underset{\text{C} \equiv \text{N}}{\text{CH}}$
PMMA	Polimetacrilato de metilo	$\text{CH}_2 = \underset{\text{CH}_3}{\text{C-COO-CH}_3}$
BUNA	Polibutadieno	$\text{CH}_2 = \text{CH-CH} = \text{CH}_2$
POM	Polióxido de metileno	$\text{H}_2\text{C} = \text{O}$

Tabla 1: Poliofelinas y polímeros vinílicos que se sintetizan por adición

Polimerización por condensación: En las reacciones de condensación, el polímero se forma por unión de monómeros liberando una pequeña molécula como el agua. Estas reacciones generalmente están protagonizadas por monómeros que poseen dos grupos funcionales capaces de reaccionar entre si, como es el caso de los grupos amina y los grupos acido (que producen enlaces amida), o los grupos alcohol y los grupos acido (que producen enlaces éster). Al tratarse de reacciones que presentan equilibrio, la longitud de los polímeros de condensación es, en general, sensiblemente menor que la de los polímeros de adición.



2.2.4 Propiedades de los polímeros

Material	Densidad (g/cm ³)	Resistencia a la tensión (x1000 psi)	Resistencia a al impacto, Izod (pie · lb/pulg)	Resistencia dieléctrica (V/mil)	Temp. Máx. de uso (sin carga)	
					°F	°C
Polietileno: Baja densidad Alta densidad	0.92-0.93 0.95-0.96	0.9-2.5 2.9-5.4	0.4-14	480 480	180-212 175-250	82-100 80-120
PVC clorado, rígido	1.49-1.58	7.5-9	1.0-5.6		230	110
Polipropileno, uso general	0.90-0.91	4.8-5.5	0.4-2.2	650	225-300	107-150
Estireno- acrilonitrilo (SAN)	1.08	10-12	0.4-0.5	1775	140-220	60-104
ABS, uso general	1.05-1.07	5.9	6	385	160-200	71-93
Acrílico, uso general	1.11-1.19	11.0	2.3	450-500	130-230	54-110
Acetatos celulósicos	1.2-2.3	3-8	1.1-6.8	250-600	140-220	60-104

1000 psi = 6.9 MPa

Prueba Izod con muesca: 1 pie · lb/pulg = 53.38 J/m.

1 V/mil = 39.4 V/mm.

Tabla 2: Algunas propiedades de termoplásticos selectos de uso general

En la tabla se representa la lista de densidades, resistencias a la tensión, resistencia al impacto, resistencias dieléctricas y temperaturas máximas de uso para algunos termoplásticos de uso general. Una de las ventajas mas importantes de muchos materiales plásticos para un gran número de aplicaciones de ingeniería consiste en que sus **densidades** son relativamente bajas y su rango se extiende desde 0.9 hasta 2.3 g/cm³. Entre los plásticos de mayor consumo se encuentran el PE y el PP, ambos materiales con densidad inferior a la del agua. La densidad de otros materiales es varias veces mayor, como el aluminio con densidad 2.7 g/cm³ o el acero con 7.8 g/cm³. Esta densidad tan baja se debe fundamentalmente a dos motivos; por un lado los átomos que componen los plásticos como C, H, O y N son ligeros, y por otro, las distancias medias de los átomos dentro de los plásticos son relativamente grandes.



La **resistencia a la tensión** de los materiales plásticos son relativamente bajas y, en consecuencia, esta propiedad puede convertirse en desventaja en algunos diseños de ingeniería. En su mayoría, los materiales plásticos tienen una resistencia a la tensión de menos de 10.000 psi (69 MPa).

La prueba de impacto que se usa en general con materiales plásticos es la prueba Izod con muesca. En esta prueba se usa una muestra que se sujeta la base de una máquina con prueba con péndulo. Se mide la cantidad de energía absorbida por unidad de longitud de la muesca ocasionada por el péndulo al golpear la muestra y este valor se denomina **resistencia al impacto** con muesca del material. Esta energía se expresa de ordinario en pies libras por pulgada (pies · lb/pulg) o en joules por metro (J/m). La resistencia al impacto con muesca de los materiales plásticos de uso general de la Tabla 3 varía entre 0.4 y 14 pies · lb/pulg.

En general los materiales plásticos, son buenos aislantes eléctricos. La resistencia como aislante eléctrico de los materiales plásticos se mide comúnmente por su **resistencia dieléctrica**, la cual se puede definir como el gradiente de voltaje que produce una caída de la corriente eléctrica a través del material. La resistencia dieléctrica se mide generalmente en voltios por milésimas de pulgada (mil) o voltios por milímetro. La resistencia dieléctrica de los materiales plásticos de la tabla varía entre 385 y 1775 V/ mil.

El valor de la **conductividad térmica** de los plásticos es sumamente pequeño. Los metales, por ejemplo, presentan conductividades térmicas 2000 veces mayores que los plásticos, esto se debe a la ausencia de electrones libres en el material. Un inconveniente de la baja conductividad aparece durante la transformación de los plásticos. El calor necesario para transformar los plásticos se absorbe de manera muy lenta y, por otra parte la eliminación del calor resulta igualmente costosa. Durante el uso de los plásticos, la baja conductividad térmica aparece como una ventaja, pues permite el empleo de estos materiales como aislantes.

La **temperatura máxima de uso** de la mayoría de los materiales plásticos es relativamente baja y varía entre 130 a 300 °F (54 a 149°C) para la mayoría de los materiales termoplásticos. Sin embargo, algunos termoplásticos tienen temperaturas máximas de uso más altas. Por ejemplo, el politetrafluoroetileno puede resistir temperaturas hasta de 550°F (288°C).

Por otra parte, los termoplásticos amorfos como el PC, PMMA, PVC, resinas de UP presentan **transparencia** que no difieren mucho del propio vidrio. Su transparencia es aprox. del 90% (relación entre la intensidad de la luz transmitida sin desviación y la luz incidente). La transparencia de los plásticos se puede perder, al menos parcialmente, por exposición a la intemperie o a cambios bruscos de temperatura.



BIBLIOGRAFÍA

1. L/S 620 SMI: “Fundamentos de la ciencia e ingeniería de materiales”; William F. Smith. Mc Graw Hill.
2. L/S 620 SHA: “Introducción a la ciencia de materiales para ingenieros”. James F. Shackelford.
3. “Química 2”. Miquel Sauret Hernández. Ed. Bruño.



2.3 MATERIALES NANOCOMPUESTOS

2.3.1 Introducción

La Nanotecnología es el estudio, diseño, creación, síntesis, manipulación controlada y aplicación de sustancias, materiales, aparatos, dispositivos y sistemas funcionales a través del control de la materia a escala nanométrica (esto es, entre 0,1-100 nm), que muestran funciones, fenómenos, procesos y propiedades físicas, químicas y biológicas considerablemente menores debido a su tamaño nanoscópico.

De este modo, los científicos se han adentrado en el nanomundo para descubrir fenómenos y propiedades de la materia hasta ahora desconocidos, que permiten el desarrollo de numerosas nano-aplicaciones, entre los campos de aplicación de la Nanotecnología se incluyen los siguientes: exploración espacial, tecnologías de la comunicación e informática, sector energético, medicina y farmacia, medioambiente, industria textil, construcción y arquitectura, agricultura, ganadería, seguridad personal y vial, higiene y salud pública, deportes, espionaje, reducción de la brecha digital, etc.

En el sector de la Nanociencia y Nanotecnología, el desarrollo de materiales nanocompuestos es una de las áreas de mayor evolución en la investigación de materiales compuestos; debido a la potencialidad de mejorar las propiedades de los polímeros y prolongar su utilidad, utilizando materiales de refuerzo nanocóspicos, en lugar de las cargas convencionales utilizadas en microcomposites.

Los “nanocomposites” o materiales nanocompuestos son una combinación de dos o más fases que contienen diferentes composiciones o estructuras, donde al menos una de las fases tiene dimensiones nanométricas. Estos materiales presentan un comportamiento diferente al de los materiales compuestos convencionales con estructuras del orden del micrómetro, debido a que la unidad estructural presenta un tamaño pequeño, mostrando por tanto una elevada relación superficie/volumen. Las propiedades de los materiales compuestos dependen, en gran medida, del grado de mezcla entre las dos fases. En los materiales compuestos poliméricos convencionales los componentes son inmiscibles, resultando un composite en cuyo mezclado se aprecian las distintas fases y donde las partículas de tamaño micrométrico actúan como puntos de tensión. En los nanocomposites, los materiales químicamente diferentes se combinan en la escala nanométrica y son demasiado pequeños para actuar como puntos de tensión. En general, la existencia de interacciones fuertes entre el polímero y la nanocarga conduce a una mejora de las propiedades mecánicas, respecto al polímero virgen.

2.3.2 Clasificación de los nanocomposites

Una característica morfológica, que es de fundamental importancia para poder entender la relación estructura-propiedades de los materiales nanocompuestos, es la relación área superficial/volumen de los materiales que se utilizan como refuerzos. En función del tipo de refuerzo, los nanocomposites se pueden clasificar en:

- Materiales compuestos reforzados con nanopartículas: sílice, metal, y otras partículas orgánicas e inorgánicas.
- Materiales compuestos reforzados con nanoestructuras laminares: grafito, silicatos y otros minerales.
- Materiales compuestos reforzados con nanofibras y nanotubos de carbono.

Como se observa en la Figura 3 la modificación de las dimensiones del diámetro de partícula, del espesor de la lámina o del diámetro de la fibra, desde los micrómetros a los nanómetros, supone una variación de la relación área superficial/volumen en tres órdenes de magnitud. En la nanoescala, las propiedades de los materiales compuestos dependen del tamaño del material de refuerzo y en general, esa dependencia también se ve afectada por otros factores, tales como la naturaleza del material. Además, con el aumento drástico del área interfacial que supone la inclusión de nanoaditivos, las propiedades del material compuesto pasan a estar dominadas por las propiedades de la interfase.

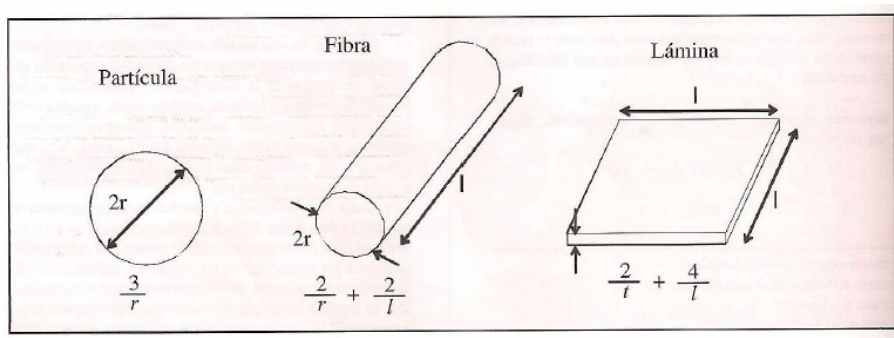


Figura 3: Relación área superficial/volumen para las distintas geometrías de los materiales de refuerzo.



2.3.2.1 Materiales compuestos reforzados con nanopartículas

Los materiales compuestos, reforzados con partículas de tamaño micrométrico son quizás, los materiales compuestos más utilizados actualmente. Las partículas se añaden para aumentar el módulo elástico y la carga de fluencia. Cuando se reduce el tamaño de partícula a escala nanométrica se observa que los materiales presentan nuevas propiedades. A continuación se resumen algunos sistemas que ilustran como se modifican las propiedades de la matriz.

Naganuma y colaboradores⁽²⁾ observaron un aumento considerable en la transmitancia de la luz en la región visible, en materiales compuestos basados en SiO₂/epoxi, al disminuir el tamaño de partícula de la sílice, desde las micras a los nanómetros.

Singh y colaboradores⁽²⁾ estudiaron la variación de la resistencia a fractura de una resina de poliéster con la adición de partículas de aluminio de 20 μm , 3,5 μm y 100 nm de diámetro. Se observa que el aumento inicial de la resistencia a la fractura con la disminución de tamaño de la partícula, es seguido de una disminución a medida que la fracción en volumen de nanopartículas aumenta. Este fenómeno se atribuye a la agregación de nanopartículas al aumentar el contenido de éstas en la matriz.

Ash y colaboradores⁽²⁾ estudiaron el comportamiento mecánico de materiales compuestos de alúmina/poli (metacrilato de metilo). Sus estudios concluyeron que cuando existe una interfase débil entre partícula/matriz, el modo de fluencia de los polímeros amorfos cambia, lo que conduce a una transición frágil-dúctil. Este comportamiento se atribuye al aumento de la movilidad de las cadenas de polímero, debido a la presencia de partículas más pequeñas, y también, a la capacidad para liberar la tensión triaxial a causa de interacciones más débiles con partículas más grandes.

2.3.2.2 Materiales compuestos reforzados con estructuras laminares

Se van a mencionar dos tipos de materiales compuestos reforzados con nanoestructuras laminares: arcilla y grafito. En estado sólido, ambos existen como materiales con estructura laminar. Para utilizar estos materiales de forma más eficaz, las láminas deben estar separadas y dispersadas por toda la matriz. En la Figura 4 se muestran diferentes morfologías de nanocomposites basados en arcilla/polímero.

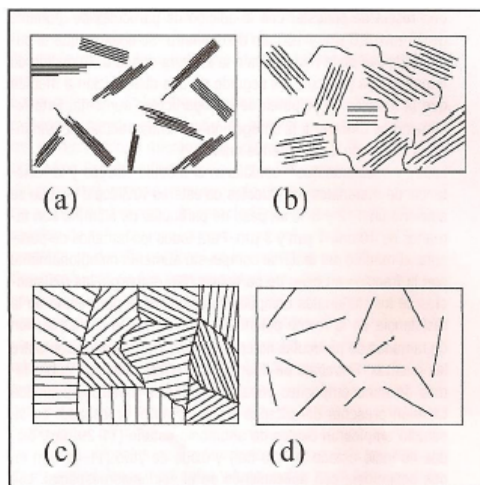


Figura 4: Morfologías de nanocomposites polímero/arcilla: (a) estado miscible convencional. (b) parcialmente intercalado y exfoliado. (c) completamente intercalado y dispersado y (d) completamente exfoliado y dispersado.

En el estado miscible convencional el espaciado interlaminar es mínimo y, cuando se introduce la resina polimérica en las galerías entre láminas adyacentes, el espacio entre estas aumenta y esta morfología se conoce como estado intercalado. Cuando las láminas están completamente separadas, se considera que la arcilla está exfoliada.

Las ventajas de los nanocompoistes poliméricos basados entre arcillas incluyen un aumento de la rigidez, resistencia, tenacidad y térmica; así como una disminución de la permeabilidad a gases y del coeficiente de expansión térmico.

Osaka y Usuki ⁽²⁾ realizaron un amplio estudio de las propiedades mecánicas y térmicas de los materiales híbridos Nylon 6/arcilla. El trabajo pionero realizado en el laboratorio de investigación de Toyota ha demostrado claramente que la adición de pequeñas cantidades de montmorillonita aumenta considerablemente la resistencia a la tracción, el módulo de tracción, y la temperatura de deformación por calor (HDT), y reduce el porcentaje de agua absorbida y el coeficiente de expansión térmica (CTE) en la dirección de flujo.

Además de las propiedades mecánicas, la estabilidad térmica, la resistencia al fuego y las propiedades como polímeros barrera de los nanocomposites polímero/arcilla mejoran mediante la inclusión de nano-refuerzos. Por ejemplo, Ogasawara y colaboradores ⁽²⁾ han medido la permeabilidad del helio en nanoarcillas para aplicaciones potenciales como depósitos de hidrógeno líquido y en pilas de combustible.



La adición de nanoarcilla a la resina epoxi disminuyó considerablemente la permeabilidad al gas, cuando se comparó con la resina epoxi sin reforzar. Los resultados están en concordancia con la teoría de Hatta-Taya y se demostró que la dispersión de las laminillas es más efectiva que los refuerzos esféricos o en forma de fibras cuando se desea mejorar las propiedades barrera de un material polimérico.

Las láminas de grafito exfoliado tienen el mismo espesor que la arcilla exfoliada. En la Tabla 3 se muestran algunas propiedades de ambas. Las láminas de grafito exfoliado presentan elevados valores del módulo de tracción, resistencia a la tracción y conductividad térmica, mientras que la resistividad eléctrica es más baja si se compara con las láminas de arcilla. La baja resistividad eléctrica del grafito exfoliado facilita la conductividad de los materiales compuestos poliméricos cuando se alcanza el contenido en peso correspondiente al umbral de percolación de la fase conductora.

	Lámina de grafito	Lámina de arcilla
Estructura física	~ 1 nm x 100 nm	~ 1 nm x 1000 nm
Modulo de tensión (GPa)	1000	170
Resistencia a la tracción (GPa)	10-20	1
Resistividad (Ω cm)	~ $50 \cdot 10^{-6}$	10^{10} - 10^{16}
Conductividad térmica (W/mK)	3000	0.67
CTE	~ $1 \cdot 10^{-6}$	8 - $16 \cdot 10^{-6}$
Densidad (g/cm ³)	2.0	2.5-3.0
D-distancia (nm)	0.34	1.85

Tabla 3: Propiedades de estructuras laminares de grafito y arcilla exfoliadas.

Song y colaboradores ⁽²⁾ estudiaron nanocomposites de grafito/PAN y demostraron que la concentración de tensiones, alineadas con la carga de tracción axial, en el extremo de las láminas de grafito disminuye al aumentar el espesor de la lámina. Los materiales poliméricos a los que se ha adicionado pequeñas cantidades de grafito poseen muchas aplicaciones prácticas debido al elevado aumento de conductividad eléctrica que presentan. Estas aplicaciones incluyen entre otras, equipos de protección individual (pantallas protectoras), ordenadores, equipos electrónicos, pinturas electrostáticas para automóviles y revestimientos poliméricos para cables eléctricos.

Los materiales compuestos nanoarcilla/polipropileno se utilizan como partes funcionales en automóviles. Un ejemplo de ello es General Motors que invierte aproximadamente 979.00 euros/año en materiales nanocompuestos.



2.3.2.3 Materiales compuestos reforzados con nanofibras

Las nanofibras de carbono (CNF) se han utilizado para reforzar una amplia variedad de polímeros, entre ellos: polipropileno, policarbonato, nylon, poliéster sulfona, polietilentereftalato, poli (sulfuro de fenileno), acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS), y resinas epoxi. Las fibras de carbono presentan diferentes morfologías, desde estructuras desordenadas tipo bambú hasta otras altamente ordenadas. Las nanofibras de carbono típicamente tienen un diámetro del orden entre 50-200nm. Wei y Srivastava ⁽²⁾ han estudiado las propiedades mecánicas de nanofibras de carbono y sus propiedades asociadas dan lugar a una amplia dispersión de resultados experimentales en la caracterización y procesamiento de los materiales compuestos con nanofibras. La mayoría de los factores clave asociados al procesamiento, caracterización y modelado de nanocompuestos con nanofibras de carbono, tales como la dispersión y adhesión, son similares a las de los nanocompuestos con nanotubos de carbono que se discuten en la siguiente sección.

2.3.2.4 Materiales compuestos reforzados con nanotubos de carbono

Según los estudios realizados por Thostenson y colaboradores ⁽²⁾, la morfología de los nanotubos de carbono se define por la orientación y la magnitud del vector quiral en una lámina de grafito, que se cierra para formar nanotubos nanocapa (SWCNT), que consisten en un único cilindro.

A partir de estas observaciones, (hace más de una década), numerosos investigadores han estudiado las excepcionales propiedades físicas y mecánicas que poseen los nanotubos de carbono. A continuación se exponen algunas de las propiedades extraídas de Collins y Avouris ⁽²⁾. La densidad de un SWCNT es de aproximadamente 1,33-1,40 g/cm³ que se corresponde con la mitad de la densidad del aluminio. El módulo elástico de SWCNT es comparable a la del diamante (1,2 TPa). La resistencia a la tracción de SWCNT es mucha más alta que la del acero (2 GPa). La elevada resiliencia de SWCNT es característicamente diferente de la deformación plástica de los metales y de la fractura frágil de las fibras de carbono a mucha más baja tensión cuando se somete al mismo tipo de deformación. La capacidad para el transporte de corriente eléctrica se estima que es de 1-10⁹ amp/cm²; mientras que los cables de cobre se funden a aproximadamente 1-10⁶ amp/cm². La conductividad térmica de SWCNT es de 6000 W/m K a temperatura ambiente; este valor es casi el doble de la conductividad térmica del diamante que es de 3320 W/m K. SWCNTs son estables hasta los 2800°C a vacío y hasta 750°C al aire, mientras que los cables de metal en microchips funden entre 600-1000°C (SWCNTs tienen gran potencial en aplicaciones de emisión de campos porque pueden activar fósforos entre 1-3 V si los electrodos están separados 1 μm uno del otro).



Las sorprendentes propiedades térmicas y eléctricas combinadas con su elevada rigidez específica y resistencia, así como la elevada relación de aspecto han estimado el desarrollo de materiales compuestos reforzados con nanotubos, tanto para aplicaciones estructurales como funcionales.

2.3.3 Preparación de nanocomposites

La fabricación de nanocomposites de matriz polimérica es una tarea compleja a la que se están dedicando grandes esfuerzos. Se han utilizado una gran variedad de técnicas de procesamiento para obtener dichos materiales, entre las que se incluyen, mezclado en fundido, polimerización in situ, etc. Es difícil encontrar una técnica universal para obtener nanocomposites poliméricos debido a las diferencias físicas y químicas entre cada sistema. Cada sistema polimérico requiere unas condiciones de procesamiento particulares, basadas en la eficiencia de procesamiento y en las propiedades del producto deseado.

Por ejemplo Vollenberg y Hiekens ⁽²⁾ prepararon nanocomposites por mezclado de partículas de carga con una matriz polimérica. Las matrices poliméricas que utilizaron fueron, poliestireno (PS), copolímeros de estireno-acrilonitrilo (SAN), policarbonato (PC) y polipropileno (PP) y como cargas partículas de alúmina de tamaños 35 y 400 nm y fibras de vidrio de 4, 30 y 100 μm de diámetro. La fracción en volumen de partículas osciló entre 0 y 25% en los materiales compuestos. La preparación de las muestras consistió en disolver los polímeros en un disolvente polar y mezclarlo con las partículas o fibras durante varias horas. Después la mezcla se vertió sobre una gran superficie para evaporar el disolvente y posteriormente se secó a vacío a 100°C. De esta manera se prepararon polímeros con una fracción en volumen de partículas del 30%. Para lograr las fracciones en volumen de partícula deseadas, se añadió a esta mezcla inicial polímero virgen.

Chan y colaboradores ⁽²⁾ obtuvieron nanocomposites con polipropileno (PP) y carbonato cálcico (CaCO_3) por mezclado en fundido de los componentes. Previamente los materiales se secaron a 120°C en un horno y después se enfriaron hasta alcanzar temperatura ambiente.

En una primera etapa, se añadió un antioxidante al polipropileno. Las nanopartículas de CaCO_3 , de 44 nm de diámetro, se añadieron lentamente y se mezclaron durante un intervalo de tiempo fijo, una vez se completó la adición de todas las nanopartículas. Con esta técnica se obtuvieron muestras con una buena dispersión a bajas fracciones en volumen de carga, 4,8% y 9,2%; pero se formaron agregados con mayores contenidos. La técnica de mezclado en fundido para producir nanocomposites es una de las más empleadas.



Uno de los factores clave en la preparación de nanocomposites de matriz polimérica es la dispersión de las nanopartículas en la matriz del polímero. Rong y colaboradores ⁽²⁾ injertaron monómeros de estireno en nanopartículas para producir una mejor dispersión. Utilizaron polipropileno isotáctico como matriz y, como cargas, SiO₂ de 7 nm de diámetro, aproximadamente. Las partículas se calentaron para eliminar el agua absorbida en la superficie. Luego, éstas se mezclaron con uno de los monómeros y el disolvente. Esta mezcla se irradió y el disolvente se eliminó. Las muestras se obtuvieron por adición del polipropileno en un mezclador y por moldeo por extrusión. Con esta técnica se obtuvieron nanocomposites sin agregados y, además, con una elevada interacción interfacial entre la partícula y la matriz polimérica.

La polimerización in situ es otra técnica que se ha utilizado para obtener nanocomposites de matriz polimérica. Se trata de un método en el cual las partículas se dispersan primero en el monómero y después la mezcla se polimeriza. Yang y colaboradores ⁽²⁾ prepararon nanocomposites con poliamida-6, como matriz polimérica, y sílice como carga. Primero las partículas se secaron para eliminar el agua absorbida en la superficie. Después, las partículas se mezclaron con g- caproamida y, al mismo tiempo, se añadió el iniciador apropiado para iniciar la polimerización. La mezcla se polimerizó a alta temperatura bajo nitrógeno. Con esta técnica se obtuvieron muestras bien dispersas cuando las cargas eran aproximadamente de 50 nm de diámetro, sin embargo se formaron agregados con partículas más pequeñas, las cuales, en ausencia de un estabilizante favorecieron que se produjera segregación de las nanopartículas. Ash ⁽²⁾ y Siegel ⁽²⁾ han preparado también por polimerización in situ nanocomposites de matriz poli (metracrilato de metilo) (PMMA) y como carga alúmina, alcanzando una buena dispersión en toda la matriz polimérica.

Para los nanocomposites de arcilla, la elección específica de las etapas de procesamiento depende de la morfología final requerida en el material compuesto, por ejemplo, forma exfoliada o intercalada. Cuando la arcilla está intercalada, las moléculas de polímero se introducen entre las láminas ordenadas de la arcilla dando lugar a un aumento de la distancia entre láminas, pero manteniendo todavía el orden. Por otro lado, cuando la arcilla dando lugar a un aumento de la distancia entre láminas, pero manteniendo todavía el orden. Por otro lado, cuando la arcilla está exfoliada, las láminas están separadas y están distribuidas dentro de la matriz. Los nanocomposites intercalados se obtienen, generalmente, por mezclado en fundido o por polimerización in situ. La capacidad de exfoliación depende de la naturaleza de la arcilla, del proceso de mezclado, y de los agentes usados para el curado. La estructura final del material compuesto de arcilla depende del grado de intercalación y exfoliación.

J. González-Benito y colaboradores ⁽¹⁾ mezclaron mediante molienda mecánica de alta energía nanopartículas de sílice de diámetro medio de 14 nm con polimetilmetacrilato. Con este novedoso método se lograron dispersiones excelentes hasta cargas del 10% en peso de nanopartículas. El único inconveniente, o no, es la alteración del polímero por escisión de cadenas.



2.3.4 Propiedades de los nanocomposites

A pesar de que hay muchos trabajos experimentales en el área de los nanocomposites de matriz polimérica, todavía no hay un consenso de cómo las inclusiones nanoscópicas afectan a las propiedades del material.

Se debe, en parte, a la novedad de esta área; a los desafíos, todavía por resolver, en el procesamiento de los nanocomposites; a la falta de sistemática en los resultados experimentales y a la escasez de los estudios teóricos. En los siguientes apartados se resumen algunos resultados experimentales, que muestran las tendencias más generales, observadas en las propiedades de nanocomposites.

2.3.4.1 Propiedades mecánicas

Chan y colaboradores ⁽²⁾ estudiaron materiales compuestos con matriz de polipropileno (PP) y nanopartículas de carbonato cálcico (CaCO_3). La adición de nanopartículas de CaCO_3 a una matriz de PP produjo un aumento en el módulo elástico comparado con el de la matriz pura. El módulo aumenta con el contenido de nanopartículas. El efecto contrario se encontró para la tensión de fluencia y la resistencia a la tracción de los materiales compuestos; ambos valores fueron más altos que para el polipropileno puro y disminuyen cuando la fracción en volumen del CaCO_3 aumenta. La deformación a rotura no cambió mucho entre los diferentes sistemas.

Los nanocomposites reforzados con arcilla han captado la atención de forma considerable en los últimos años. Shelley y colaboradores ⁽²⁾ estudiaron varios sistemas de poliamida-6 con láminas de arcilla (2% y 5% de fracción en peso). El tamaño de las láminas era de 1nm x 10nm x 10nm. Las interacciones entre la matriz y las inclusiones son buenas debido a la polaridad de la matriz. Con esta configuración el módulo elástico efectivo aumentó para ambas formulaciones (2% y 5%). Para la fracción de peso más pequeña (2%), el aumento en el módulo elástico efectivo fue del 40% sobre el módulo del sistema polimérico puro. Mientras que el composite con la fracción en el peso más alta (5%), el módulo efectivo aumentó en un factor de dos respecto al del polímero puro. Además, la tensión en el punto de fluencia también aumentó para ambos contenidos, produciéndose el mayor aumento para la concentración de carga más alta. La otra propiedad estudiada fue la deformación a rotura.

El nanocomposite con 2% de carga presentó un valor de deformación a rotura en la dirección longitudinal mayor que la del sistema puro, pero un valor similar en la dirección transversal. Al aumentar el contenido de carga disminuye la deformación a rotura del nanocomposite, en ambas direcciones, respecto al sistema puro.



Las propiedades de los nanocomposites están altamente relacionadas con su microestructura. Luo y Daniel ⁽²⁾ estudiaron los nanocompoistes epoxi-arcilla (silicatos) y encontraron que el caso ideal de máxima rigidez y propiedades térmicas se lograba mediante exfoliación completa y dispersión. Normalmente, en la preparación de nanocomposites con arcillas lo que se consigue es una intercalación y exfoliación parcial.

La propuesta general más aceptada en la literatura es que los sistemas exfoliados tienen mejores propiedades mecánicas, en particular, módulos elásticos más altos, que los nanocomposites intercalados.

Como en el sistema de poliamida-arcilla, la tensión de fluencia aumenta con el aumento del contenido de carga y también aumenta ligeramente con la disminución del tamaño de partícula. La deformación a rotura sigue la tendencia contraria, tal que disminuye considerablemente con el aumento de la fracción en volumen y la disminución en el tamaño de partícula.

De los ejemplos mostrados en este apartado, es posible extraer algunas conclusiones sobre las tendencias en el comportamiento de los nanocomposites de matriz polimérica, basándose en la naturaleza de dicha matriz, en particular, en la naturaleza cristalina o amorfa del polímero y en la interacción entre la carga y la matriz. El módulo elástico tiende a aumentar con la fracción de volumen de las inclusiones. En algunos sistemas, hay una fracción de volumen crítica a la cual se forman agregados y el módulo disminuye. En general, hay también un aumento en el módulo cuando el tamaño de las partículas decrece. La interacción entre la matriz y la carga juega un papel importante en los efectos de las nanopartículas sobre las propiedades del material compuesto. En los sistemas poliméricos que tienen un alto grado de cristalinidad, el aumento en el módulo, a medida que disminuye el tamaño de partícula, es más acusado en sistemas con pobre interacción entre la carga y la matriz a diferencia de aquellos que presentan buena interacción. Sin embargo, la interacción carga-matriz no ejerce una gran influencia en el módulo.

Las conclusiones sobre el efecto de nanocargas en la tensión de fluencia son diferentes a las presentadas para el módulo elástico. Para materiales compuestos con buena interacción entre la carga y la matriz, la tensión de fluencia tiende a aumentar con el aumento de la fracción en volumen y la disminución del tamaño de partícula, de modo parecido el aumento del módulo bajo las mismas condiciones.

El modelo cambia cuando hay una pobre interacción entre la matriz y las partículas. La adición de nanopartículas con pobre interacción con la matriz produce una disminución en la tensión de fluencia, comparada con la matriz pura, independientemente de la concentración o tamaño de la carga.



La tensión máxima sigue un modelo similar al de la tensión de fluencia; generalmente, aumenta en sistemas poliméricos (cristalinos y amorfos) con una buena interacción carga-matriz y aumenta al disminuir el tamaño de partículas. No hay una tendencia uniforme en cuanto a la influencia del contenido de partículas en la tensión máxima. Una pobre interacción entre la carga-matriz conduce a una disminución en el máximo y en la tensión de fluencia cuando se compara con el sistema matricial puro.

El comportamiento en el cambio de la deformación a rotura para nanocomposites, así como la tensión de fluencia máxima es diferente dependiendo del sistema. En este caso, sin embargo, la naturaleza de la matriz polimérica tiene mayor influencia que la interacción carga-matriz. En general, la adición de las nanopartículas a un polímero cristalino o semicristalino, independientemente de la interacción carga-matriz, reduce la deformación máxima. La tendencia opuesta aparece para polímeros amorfos: Un aumento en la deformación a rotura coincide con una disminución en el tamaño de partícula.

2.3.4.2 Propiedades viscoelásticas

En general, las propiedades viscoelásticas tienden a ser más altas en nanocomposites que en los sistemas poliméricos puros. Cuando hay una buena interacción carga-matriz, el módulo de almacenamiento generalmente aumenta con el aumento de la fracción en volumen. El módulo tiende a aumentar cuando el tamaño de partícula disminuye. Sin embargo, en esta área para materiales compuestos con interacciones carga-matriz débiles las referencias son más escasas. En general, el módulo de almacenamiento tiende a aumentar con la presencia de nanopartículas en un material compuesto.

La morfología del material (exfoliación, intercalación o matriz entrecruzada en contraposición a la matriz no entrecruzada) tiene un efecto significativo sobre las propiedades viscoelásticas de los nanocomposites. En nanocomposites de polipropileno modificado-silicatos laminados, las morfologías exfoliadas presentaron mayor viscosidad compleja; mientras que en el flujo de cizalla se produce la mayor caída de la viscosidad compleja, debido al alimento de las láminas de arcilla. El módulo de almacenamiento dinámico muestra un comportamiento similar. El procesado en fundido de nanocomposites arcilla-nylon mejora la intercalación cuando se emplea velocidad de cizalla baja, mientras que una mayor cizalla aumenta la exfoliación asociada con un descenso en la viscosidad del fundido.



2.3.4.3 Cristalinidad

La cristalinidad se ve poco afectada por la adición de nanopartículas, en general. Esto se ha observado también en materiales compuestos de polipropileno- SiO_2 , tratadas con polímeros injertados, donde la nucleación debida a las nanopartículas fue muy baja.

Podría haber algunos cambios en sistemas nanocompuestos específicos, pero en general no se observaron grandes diferencias en la cristalinidad de nanocomposites en comparación con los polímeros puros, en cualquiera de los sistemas estudiados. Por otro lado, la adición de partículas tiene una gran influencia en la temperatura de transición vítrea. Cuando hay una interacción carga-polímero buena, la temperatura de transición vítrea tiende a aumentar con una disminución en el tamaño de las partículas para polímeros amorfos. Para polímeros cristalinos, la temperatura de transición disminuye con un aumento en la concentración de partículas. Para un sistema amorfo con una interacción interfacial carga-polímero pobre, la temperatura de transición vítrea disminuye, en general.

2.3.4.4 Cambio densidad/volumen

Es lógico que la densidad de un material compuesto sea más alta que la densidad de un sistema polimérico puro. Típicamente, las inclusiones tienen mayor densidad que el polímero, conduciendo a densidades más altas para el material compuesto.

En general, las inclusiones nanométricas afectan al volumen de un material compuesto más que las micrométricas. El volumen para el material compuesto es más alto para un nanocomposite que para un microcomposite con el mismo peso de carga y de polímero. Es importante señalar que estos resultados se refieren únicamente a materiales compuestos con una interacción carga-polímero relativamente buena.

2.3.4.5 Luminiscencia

En la actualidad, las nanopartículas luminiscentes más importantes son las nanopartículas semiconductoras basados en sulfuros, seleniuros, o telururos de zinc y cadmio.

Ciertos óxidos aislantes (HfO_2) muestran luminiscencia cuando se recubren con m-PMMA. Para los núcleos de óxidos aislantes, tales como HfO_2 , ZrO_2 , y Al_2O_3 , la intensidad de luminiscencia aumenta con la absorción UV en el núcleo cerámico. En contraste con la intensidad, la longitud de onda del máximo de intensidad de luminiscencia no depende del núcleo de óxido.



En principio resulta asombroso que la combinación de dos materiales no luminiscentes muestre una relativa alta luminiscencia en un material compuesto. Este comportamiento se ha explicado debido a la presencia del grupo carbonilo del PMMA en la superficie de la partícula como responsable de la luminiscencia de estos nanocomposites.

Como la gama de colores que presentan los nanocomposites óxido/m-PMMA es limitado, se diseñaron un nuevo tipo de nanocomposites luminiscentes. Este nuevo material compuesto consiste en un núcleo cerámico, una capa monomolecular de un compuesto luminiscente orgánico, y un recubrimiento polimérico que permite proteger y ajustar las propiedades de la superficie según las demandadas. Se podrían esperar las siguientes ventajas de este nuevo tipo de materiales compuestos:

- Amplia gama de posibles colores basados en la enorme cantidad de compuestos luminiscentes comercialmente disponibles.
- Modificación de la excitación y emisión de los núcleos cerámicos.
- Combinación de diferentes propiedades mediante una adecuada selección del núcleo y de materiales de recubrimiento.
- Modificación de las propiedades de la superficie mediante selección de un polímero según las demandas.

2.3.4.6 Resistencia a la llama

En general, la resistencia contra el fuego mejora en los nanocomposites, en comparación con la del polímero puro. No existe una influencia acusada de las condiciones de procesado, a diferencia de lo que ocurre con las propiedades dinamo-mecánicas, donde la obtención de nanocomposites con diferentes relaciones de aspecto entre la fase orgánica e inorgánica puede dar lugar a mejora de las propiedades mecánicas o a efectos opuestos con deterioro de éstas. El mecanismo implicado en la mejora de las propiedades de resistencia frente a la llama en nanocomposites se basa en la actuación de la red inorgánica como barrera; mientras que para conseguir un refuerzo del material polimérico, probablemente, resulta necesario establecer una interfase con interacciones específicas (compatibilización), que permita un gradiente de propiedades. También influye en la resistencia a la llama la modificación de las propiedades reológicas del material; siendo, por ejemplo, deseable la migración del nanoaditivo a la superficie para impedir la propagación de la llama.



REFERENCIAS

- (1) J. Gonzalez-Benito, G. Gonzalez-Gaitano. Macromolecules , Vol. 41, 4777-4785, (2008).
- (2) M^a Jesús García-Casas, Teresa Corrales, Carmen Peinado. Revista de Plásticos Modernos., Vol. 93 Número 608, 145-157 (Febrero 2007).



BIBLIOGRAFÍA

1. M^a Jesús García-Casas, Teresa Corrales, Carmen Peinado. Revista de Plásticos Modernos., Vol. 93 Número 608, 145-157 (Febrero 2007).



2.4 NANOPARTÍCULAS DE SÍLICE

2.4.1 Efecto de nanopartículas de sílice en la estabilidad térmica del poli (metacrilato de metilo)

A continuación, se va a explicar un pequeño resumen del estudio de la estabilidad térmica del poli(metacrilato de metilo), PMMA, cargado con partículas de sílice homogéneamente distribuidas. En dicho estudio se ha analizado el efecto de la funcionalización superficial de las nanopartículas, así como, el tamaño y la concentración en las muestras ensayadas.

El efecto del contenido de partículas de sílice con diferentes tamaños y recubrimientos ha sido investigado por análisis termo-gravimétrico (TGA). Con el fin de estudiar distintas interacciones se ha procedido a aplicar un recubrimiento superficial cuyo extremo sea compatible con el metacrilato de metilo, 3-trimetoxy sinil propil metracrilato (TPM); asimismo otro recubrimiento con una cadena carbonada en su extremo final ha sido ensayado, el octadecil trimetoxysilano (OTMS).

Para el estudio de la degradación térmica mediante TGA se ha utilizado el Rheometric STA 1500. El ensayo realizado en todas las muestras consta de una rampa de calentamiento de 10°C/min desde la temperatura ambiente hasta 600°C. El tamaño de muestra es del orden de 15 mg. Se utilizó una purga de aire de 50 ml/min.

Las conclusiones a las que se han llegado con el estudio del efecto de nanopartículas de sílice en la estabilidad térmica del poli(metacrilato de metilo) son las siguientes:

- En el efecto de la cantidad de sílice se obtiene que en todos los nanocompuestos analizados se aprecia como la temperatura de inicio de pérdida de masa aumenta con el contenido en sílice como se muestra en la siguiente figura:

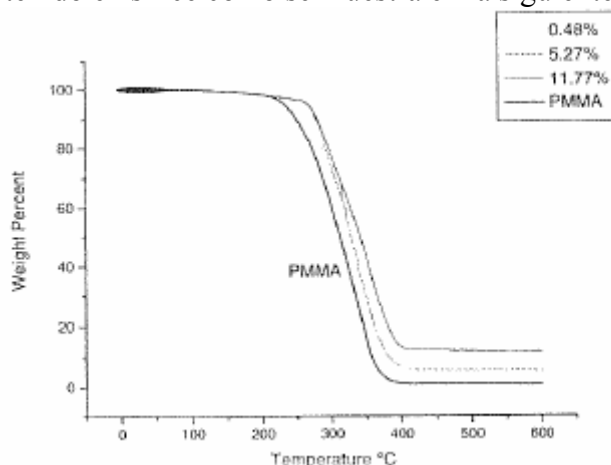


Figura 5. Curva TGA para muestras con SiO_2 de distinto contenido de sílice

- En el estudio del efecto de la funcionalización superficial de la sílice tenemos la comparativa para los distintos recubrimientos de las partículas de sílice. El caso marcado como SiO_2 es aquel en que las partículas no fueron sometidas a ningún tratamiento superficial. Se puede determinar, para distintos tamaños ensayados, como la estabilidad térmica de las muestras es mayor en este último caso, mientras que es peor en el caso del recubrimiento con TPM.

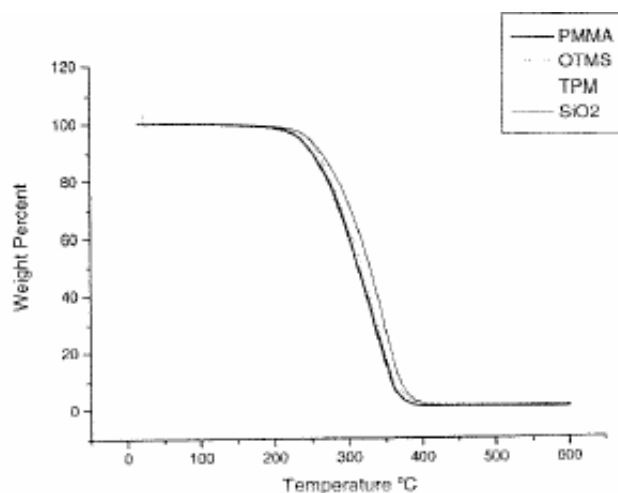


Figura 6. Temperatura central de la componente mayoritaria para muestras con SiO_2 con distintos recubrimientos y bajo contenido en sílice.

- Al analizar el efecto del tamaño de la sílice en la figura 7 se muestran diversas comparaciones para distintos tamaños de partículas de sílice con un recubrimiento superficial de TPM. Lo que se aprecia es que los diferentes tamaños de partícula no tienen una incidencia clara en la degradación térmica.

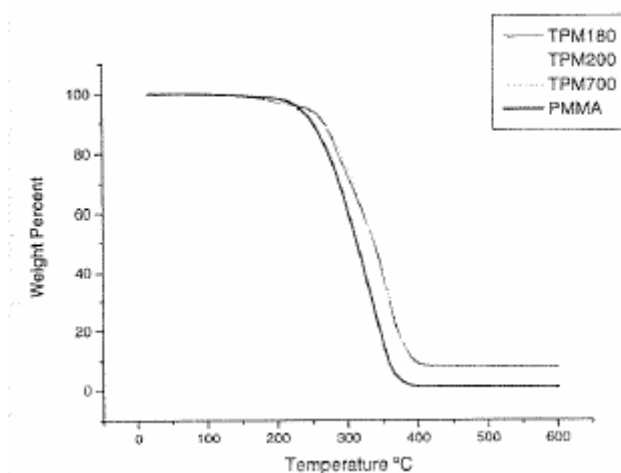


Figura 7. Curva TGA para muestras con SiO_2 TPM y distinto tamaño.



- Por último, para cuantificar el incremento de temperatura se ha procedido a realizar un ajuste de las curvas de degradación con una serie de funciones logísticas. Con este ajuste y utilizando sólo la componente con mayor peso específico, podemos comprobar que dependiendo la cantidad de sílice se puede incrementar la estabilidad en unos 10 a 35°C.

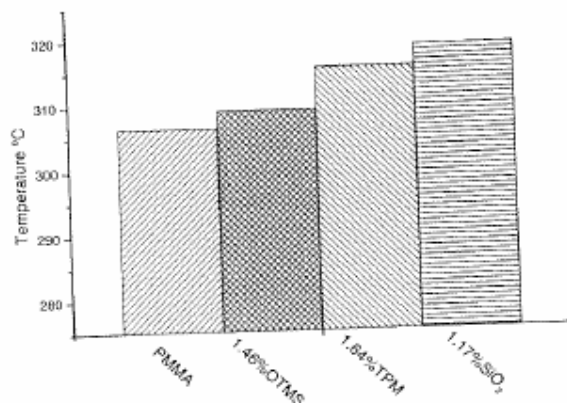


Figura 8. Temperatura central de la componente mayoritaria para muestras con sílice y distintos recubrimientos.



BIBLIOGRAFÍA

1. L/D 620 CON: “Perspectiva de la investigación sobre materiales es España en el siglo XXI”. IX Congreso Nacional de materiales.

Efecto de nanopartículas de sílice en la estabilidad térmica del poli(metacrilato de metilo)

Juan González-Irún, Ramón Artiaga, David Hui, Luis Liz-Marzán

2.5 EL POLIMETACRILATO DE METILO (PMMA)

2.5.1 Estructura del PMMA

El **polimetacrilato de metilo** procede del ácido acrílico y de su polimerización.

Los acrilatos son una familia de polímeros que pertenece a los polímeros vinílicos que son polímeros obtenidos a partir de *monómeros vinílicos*; es decir, pequeñas moléculas conteniendo dobles enlaces carbono-carbono. Los poliacrilatos derivan obviamente de monómeros acrilatos. Los monómeros acrilato son ésteres que contienen grupos vinílicos, es decir, dos átomos de carbono unidos por una doble ligadura, directamente enlazados al carbono del carbonilo.

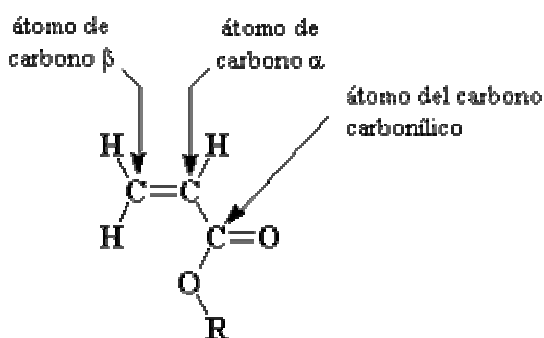


Figura 9: Monómero de acrilato

El ácido acrílico se utiliza como materia prima en la producción de ésteres acrílicos y como monómero para ácidos y sales poliacrílicos. El polímero acrilato más simple es el poliácido acrílico, cuyo monómero es:

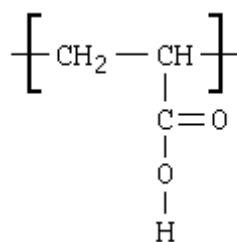


Figura 10: Monómero de Poliácido acrílico.

El poliácido acrílico absorbe enormes cantidades de agua (varias veces su propio peso).



Entre otros usos se utiliza como material absorbente en los pañales infantiles. El ácido acrílico da lugar, entre otros ésteres, al acrilato de metilo y al metacrilato de metilo.

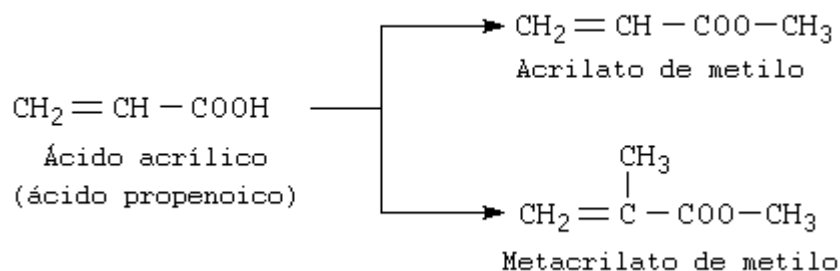


Figura 11: Polimerización del ácido acrílico.

El acrilato de metilo y el metacrilato de metilo se polimerizan produciendo poli(acrilato de metilo) y polimetacrilato de metilo respectivamente.

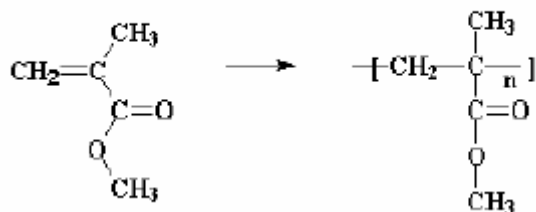


Figura 12: Polimerización de metacrilato de metilo para obtener poli(metacrilato de metilo) o poli(metil metacrilato).

La sustitución de los grupos metilo y metacrilato en cada uno de los átomos de carbono de la cadena principal de carbono proporciona un considerable impedimento estérico y, por tanto hace que el PMMA sea rígido y relativamente fuerte. La configuración aleatoria de los átomos de carbono asimétricos produce una estructura completamente amorfa que tiene una alta transparencia a la luz visible. El PMMA también tiene buena resistencia química al medio ambiente



2.5.2 Polimetacrilato de metilo

El PMMA es un plástico duro y transparente, estas propiedades hacen que tenga muchas aplicaciones pero de pequeño volumen por lo que no se le considera un plástico de tipo “commodity” o de gran consumo, sino un plástico de tipo técnico o de aplicaciones específicas.

Las principales firmas españolas productoras de este plástico son:

- PLEXI S.A., El Saler (Valencia).
- IRPEN, Barcelona.
- CRITESA, San Adrián del Besós (Barcelona).
- SEPS, Barcelona.
- GERUNDENSE DE PLÁSTICOS, Gerona.
- PLASTIFORM, Madrid.

La capacidad de producción estimada de la industria española es de 20.300 Tm/año. En la siguiente tabla se recogen los resultados de esta industria en el año 1996:

	PMMA	Plásticos de consumo
Producción	900	154500
Importación	970	79361
Exportación	562	84858
Consumo aparente	1308	149000

Tabla 4: Datos de la producción española de PMMA y de plásticos de consumo, en Enero de 1996, en Tm.

En el laboratorio, el PMMA se puede obtener por vía radical o aniónica, en disolución, en bloque, en suspensión o en emulsión. Pero industrialmente, su obtención es por polimerización radical en bloque o suspensión. En el primer caso, también llamado de síntesis por colada, el polímero se obtiene en un molde y adopta la forma definitiva con la que será utilizado. Cuando se obtiene en suspensión. Forma unas pequeñas partículas esféricas o perlas que pueden ser moldeadas por extrusión o por inyección.

Polimerización. El poli(metacrilato de metilo) para moldeo o extrusión se obtiene por polimerización en masa o en suspensión. La producción de láminas, varillas y tubos colados, se lleva a cabo por polimerización en masa, partiendo en la mayoría de los casos de un jarabe de metacrilato de metilo parcialmente polimerizado con una viscosidad conveniente para ser manejable. La contracción y la generación de calor durante la polimerización se reducen por el uso de un jarabe.



Las láminas de polimetilmetacrilato se hacen de ordinario por extrusión. Alternativamente, pueden colarse en celdas formadas por dos láminas de vidrio resistente al calor separadas por una junta de caucho revestido. La celda se llena del jarabe y se sella, y la polimerización se lleva a cabo a 60°-70°C en un horno de aire o baño de agua, con un tratamiento de acabado a 100°C pueden utilizarse iniciadores peróxido o azo. La lámina se retira con facilidad separando las placas de vidrio después de haber enfriado la célula en agua fría. A la lámina de plástico puede dársele un tratamiento térmico para relajar las tensiones residuales y se protege de los arañazos cubriéndola con un papel adhesivo. Puede usarse en la polimerización un pequeño tanto por ciento de un plastificante tal como el ftalato de dibutilo para mejorar las propiedades de posformación de la lámina.

Las barras de polimetacrilato de metilo pueden formarse polimerizando jarabe bajo presión en tubos metálicos cilíndricos. Los tubos se calientan en zonas sucesivas asíéndolos descender verticalmente en agua caliente con el fin de controlar la contracción y evitar la formación de burbujas. Se han preparado tubos de este plástico polimerizando el jarabe en el interior de cilindros metálicos con giro horizontal sobre su eje, utilizando la cantidad suficiente de jarabe para cubrir las paredes hasta el espesor deseado y llenado el interior con un gas inerte.

2.5.3 Propiedades

El polimetacrilato de metilo es un termoplástico lineal, sindiotáctico en un 70-75 %. Debido a carecer de una estereorregularidad completa y a sus voluminosos grupos laterales, es amorfo. Se han preparado polimetacrilato de metilo isotáctico y sindiotáctico, pero no han sido ofrecidos comercialmente. El polimetacrilato de metilo es resistente a muchos reactivos inorgánicos acuosos, incluidos los ácidos y álcalis diluidos. Es bastante resistente a la saponificación alcalina, por contraste con los poliácridatos. Sufre pirolisis casi completa a monómero por reacción en cadena.

Quizás la propiedad más sobresaliente del polimetacrilato de metilo es su transparencia óptica y su ausencia de color. Unidas a su poco habitual buen comportamiento a la intemperie, sus propiedades ópticas lo hacen altamente útil en todas las aplicaciones en que la transmisión de la luz es importante. Estas consideraciones se aplican igualmente a las consideraciones coloreadas. De este plástico se halla disponible una gama excepcionalmente amplia de colores claros, brillantes e indelebles. La transparencia de este plástico está comprendida entre el 85 y el 92%, por lo que deja pasar casi todos los rayos UV y su poder de difusión es casi nulo. Tiene una gran opacidad a las radiaciones nocturnas del suelo.



Las propiedades mecánicas y térmicas de este polímero son también buenas. La resistencia a la tracción llega hasta las 10.000 psi. La resistencia al impacto es aproximadamente igual a la de los copolímeros de estireno resistentes al impacto. Las temperaturas de flexión térmica son mayores de 90 °C para las calidades resistentes al calor de polimetacrilato de metilo. Su resistencia a la rotura es siete veces superior a la del cristal a igualdad de espesores, por lo que resulta más resistente a los golpes. En horticultura esto significa reducción de gastos por rotura y menores costes de mantenimiento en invernaderos.

Es un material ligero con una densidad de 1.19 kg/m³ presenta buena resistencia mecánica y estabilidad. A pesar de su ligereza puede soportar una sobrecarga de 70 kg/m², lo cuál es importante para aquellas zonas con riesgo de nevadas.

El coeficiente de conductividad térmica del polimetacrilato de metilo es 0,16 KCal/m.h.°C mientras que el del vidrio es de 0,64 KCal/m.h.°C, lo que impide en el caso de los invernaderos su enfriamiento nocturno.

Las propiedades eléctricas son buenas pero no destacables. La facilidad de fabricación es bastante buena; para el moldeo del polimetacrilato de metilo se precisan temperaturas solo ligeramente superiores a las del poliestireno. El polimetacrilato de metilo es menos susceptible al cuarteamiento que el poliestireno.

Entre las ventajas que ofrece el vidrio acrílico están:

- Resistencia a los agentes atmosféricos
- Deja pasar los rayos UV
- Gran resistencia al impacto, por lo que a penas existen roturas
- Facilita el deslizamiento de la nieve
- Gran transparencia a las radiaciones solares
- Uso de estructuras más ligeras que las que precisa el vidrio

Una limitación para las aplicaciones ópticas de este material es su deficiente resistencia a la abrasión comparado con el vidrio. A pesar de esfuerzos considerables, los intentos de mejorar la resistencia al rayado o dureza superficial del polimetacrilato de metilo han ido hasta el momento acompañados del deterioro de otras propiedades, tales como la resistencia al impacto.



NANOCOMPOSITES DE SÍLICE Y POILMETILMETACRILATO. CARACTERIZACIÓN POR ESPECTROSCOPIA INFRARROJA POR TRANSFORMADA DE FOURIER

A continuación mostramos las propiedades mecánicas, eléctricas, térmicas, ópticas y acústicas del polimetacrilato de metilo en la siguiente tabla:

I.Propiedades generales	PMMA
Densidad (ρ) (g/ cm ³)	1,18
Absorción de agua (%)	0,3
Resistencia química	-
Temperatura de uso continuo (sin fuerte sollicitación mecánica)	
límite superior (°C)	75..90
límite inferior (°C)	-40
II. Propiedades mecánicas	
Tensión de fluencia (σ_s) (MPa)	70
Alargamiento de fluencia (ϵ_s) (%)	-
Resistencia a la tracción (σ_R) (MPa)	72
Alargamiento de rotura (ϵ_R) (%)	5
Resistencia a golpes (a_n) (kJ/m ²)	15
Resiliencia (a_k) (kJ/m ²)	1,5
Dureza a la indentación de bola (H_k) /Rockwell (MPa)	185
Resistencia a la flexión (σ_B 3,5%) (MPa)	125
Módulo de elasticidad (E_t) (MPa)	3300
III. Propiedades térmicas	
Temperatura de ablandamiento de Vicat VST/B/50 (°C)	100
VST/A/50 (°C)	-
Temperatura de deformabilidad por calor HDT/B (°C)	95
HDT/A (°C)	-
Coefficiente de dilatación térmica (α) (K ⁻¹ · 10 ⁻⁴)	0,7
Conductibilidad térmica con 20 (λ) (W/(m*K))	0,19
IV. Propiedades eléctricas	
Resistencia volumica esp. (ρ_D) (Ω x cm)	$\geq 10^{15}$
Resistencia superficial (R_o) (Ω)	$\geq 10^{15}$
Constante dieléctrica relativa con 1 MHz (ϵ_r)	2,9
Factor de disipación del dieléctrico con 1	0,03



NANOCOMPOSITES DE SÍLICE Y POILMETILMETACRILATO.
CARACTERIZACIÓN POR ESPECTROSCOPIA INFRARROJA POR
TRANSFORMADA DE FOURIER

MHz ($\tan\delta$)	
Resistencia a descargas disruptivas (kV/mm)	30
Resistencia a las corrientes de fuga	KC >600
V. Demás datos	
Apropiación para ser pegado	+
Calidad inofensiva fisiológica	+
Coefficiente de fricción	0,55
Resistencia a rayos ultravioleta	+
VI. Resistencia a sustancias químicas	
Resistencia a ácidos (dil.)	+
Resistencia a lejías (dil.)	+
Resistencia a hidrocarburos	+
Resistencia a hidrocarburos clorados	o
Resistencia a aromáticos	-
Resistencia a cetonas	-
Resistencia a agua caliente	o

Tabla 5: Propiedades de PMMA

2.5.4 Aplicaciones

Los usos para automóviles, principalmente en lentes para pilotos traseros y luces de señales, consumen más de la mitad del polvo de moldeo del polimetacrilato de metilo. Otras aplicaciones de las composiciones del moldeo incluyen mangos de cepillos, joyería, lentes y rótulos pequeños. Las principales utilizaciones de las láminas, tanto coladas como extruídas, son rótulos, acristalamientos, claraboyas y para fines decorativos en la industria de la construcción. En paneles para aviación militar y comercial es actualmente el más utilizado por su resistencia a la luz, a los agentes exteriores y a las grandes diferencias de presión y temperatura.

Por su solubilidad en cetonas, ésteres, hidrocarburos aromáticos y disolventes clorados sirve para preparar pinturas y barnices insolubles en agua, en alcoholes y en hidrocarburos alifáticos, y resistentes a los aceites y grasas.

Los copolímeros de metacrilato de metilo, acrilato de etilo y monómeros que contienen grupos funcionales reactivos se utilizan con frecuencia como resinas termoestables en aplicaciones de esmaltado al horno. La funcionalidad puede derivar de amidas (archilamida, metacrilamida), ácidos (ácido acrílico, ácido metacrilato u otros), hidroxilos (alquilatos o metacrilatos de hidroxialquino) u oxiranos (metacrilato de glicidilo).



El Polimetacrilato de metilo es un material sustitutivo del vidrio, aplicado en multitud de usos:

Empleo como sustituto resistente del cristal

-Cristaleras.



Figura 13: Cristaleras

-Vitrinas.



Figura 14: Vitrina.

-Letreros luminosos.



Figura 15: Letrero luminosos de coche de policía



-Urnas.

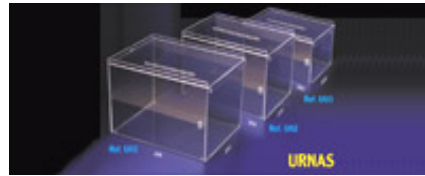


Figura 16: Urnas

También, la barrera en la pista de hielo que impide que los discos de hockey sean proyectados hacia las caras de los espectadores, se hace de PMMA.



Figura 17: Barrera en pista de hockey

La compañía química Rohm y Haas hace ventanas con PMMA y las llama Plexiglás. Las Imperial Chemical Industries también las hacen y las llaman Lucite. El Lucite se utiliza para hacer las superficies de las bañeras, piletas de cocina y las siempre populares tinas de baño y duchas de una sola pieza, entre otras cosas.



Figura 18: Bañera fabricadas con Lucite



Cuando se trata de hacer ventanas, el PMMA tiene otra ventaja con respecto al vidrio: es más transparente. Cuando las ventanas de vidrio se hacen demasiado gruesas, llega a ser dificultoso ver a través de ellas. Pero las ventanas de PMMA se pueden hacer tan gruesas como de 33 centímetros y siguen siendo perfectamente transparentes. Esto hace del PMMA un material maravilloso para fabricar inmensos acuarios, cuyas ventanas deben ser lo suficientemente gruesas como para contener la alta presión de millones de litros de agua. De hecho, la ventana más grande del mundo, una ventana panorámica en el acuario de la bahía de Monterrey en California, está hecha de una sola pieza gigante de PMMA de 16,6 m de largo, 5,5 m de alto y 33 centímetros de espesor.

Empleo en tecnologías médicas e implantaciones

Lentes de contacto. PMMA tiene un buen grado de compatibilidad con el tejido humano y puede ser usado como lentes intraoculares, para corregir problemas causados por cataratas. Implantado como ducto del saco lagrimal, para corregir la obstrucción crónica. Como implante puede ser usado de prótesis de córnea, para proporcionar una vía óptica a la retina.

Prótesis de odontología. La Odontología también emplea el PMMA en las prótesis dentales. Para producir dentaduras y dientes se mezcla polímero, en polvo, con el monómero, en el que se ha disuelto el iniciador. La masa así formada se empaqueta en el molde y se introduce el conjunto en agua hirviendo. Las dentaduras así obtenidas tienen poca resistencia a la abrasión y tienen cierta adherencia, inconvenientes que se salvan con el ejemplo de copolímeros de metacrilato de metilo con anhídrido metacrílico o con un entrecruzante como el metacrilato de vinilo o el dimetacrilato de etileno.

Empleos artísticos y estéticos

El PMMA también se encuentra en la pintura. El cuadro que está debajo, *Acrylic Elf*, fue pintado por Pete Halverson con pinturas acrílicas. Las pinturas de "latex" acrílico contienen a menudo una suspensión de PMMA en agua. El PMMA no se disuelve en agua, de modo que para dispersarlo se requiere el uso de otro polímero, capaz de compatibilizar el agua con el PMMA.



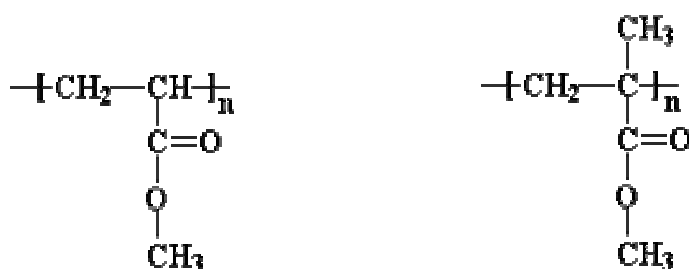
Figura 19: Cuadro pintado con pinturas acrílicas



Pero el PMMA es aún más que un plástico y una pintura. A bajas temperaturas, los aceites lubricantes y los fluidos hidráulicos a menudo tienden a ponerse realmente viscosos e incluso gomosos. Esto es un verdadero problema cuando usted intenta hacer funcionar maquinaria pesada en un día frío. Pero cuando se disuelve un poco de PMMA en el aceite o fluido, éstos no se vuelven viscosos con el frío y la máquina puede funcionar hasta a -100°C , asumiendo que el resto de la máquina sea capaz de soportar esas temperaturas tan bajas.

2.5.5 Diferencias entre acrilato y metacrilato

El poli(acrilato de metilo) es un caucho blanco a temperatura ambiente, pero el poli(metacrilato de metilo) es un plástico duro, resistente y transparente.



Este es el poli(metil acrilato). Es blando y similar al caucho.

Este es el poli(metil metacrilato). Es un plástico rígido.

Figura 20: Estructura del poli(metil acrilato) y del poli(metil metacrilato)

La flexibilidad o rigidez de un polímero a una dada temperatura están determinadas por lo que llamamos la *movilidad de cadena*, es decir, cuán eficientemente las cadenas del polímero se deslizan entre sí. Cuanto más puedan moverse, más flexible será el polímero.

El poli(metacrilato de metilo) al tener esos grupos metilo hacen que las cadenas tengan poca movilidad. La ausencia de esos grupos metilo permite que sus cadenas se deslicen ampliamente unas sobre otras. Si las cadenas pueden hacer ésto, toda la masa del polímero podrá fluir más fácilmente. Para simplificar, si un polímero tiene facilidad de movimiento, será flexible, mientras que si no tiene, será rígido.



BIBLIOGRAFÍA

1. <http://www.eis.uva.es/~macromol/curso04-05/pmma/metacrilato.htm>
2. http://www.infoagro.com/industria_auxiliar/plasticos2.htm
3. Libro de la Biblioteca Nacional: “Ciencia de los polímeros”. Fred W.Billmeyer.
J.R



2.6 TEMPERATURA DE TRANSICIÓN VÍTREA

2.6.1 Introducción

Atendiendo a la ordenación espacial, los sólidos pueden clasificarse en cristalinos (como la sal común) y amorfos (el vidrio de las ventanas, el ámbar, etc.). Los sólidos cristalinos presentan una estructura regular que se repite a largas distancias a partir de un punto de referencia y por tanto se habla de red cristalina. Mientras que en el caso de los sólidos amorfos, también llamados vidrios, ese orden deja de repetirse a distancias muy cortas del punto considerado como referencia.

En el caso de los polímeros amorfos, el cambio más importante en sus propiedades ocurre en la temperatura de transición vítrea (T_g). Se puede considerar que por debajo de esta temperatura los movimientos de los segmentos de la cadena están prácticamente “congelados” mientras que, al llegar a dicha temperatura, comienzan los movimientos moleculares de largo alcance, es decir, de un número amplio de segmentos de cadena lo que, provoca una gran influencia en las propiedades del material y en sus aplicaciones.

2.6.2 Influencia de la temperatura en las propiedades de los polímeros

Si estudiamos las propiedades de los **polímeros amorfos** en función de la temperatura, se observa que existe una temperatura o una región relativamente estrecha de temperaturas, en la que se aprecia un fuerte cambio de propiedades físicas y mecánicas como el volumen, la capacidad calorífica, la viscosidad, el índice de refracción, etc. A esta temperatura se la denomina temperatura de transición vítrea, T_g . Por encima de esta región de temperaturas el polímero es blando, se comporta como un líquido más o menos viscoso, mientras que por debajo de ella el polímero es duro, rígido y quebradizo con propiedades análogas a las de los vidrios.

Una de las propiedades más interesantes para estudiar la transición vítrea es el volumen específico. Si se mide el volumen de una muestra en función de la temperatura, se observa que por encima y por debajo de la transición vítrea hay una variación lineal de dicho volumen específico con la temperatura. Sin embargo, en la región cercana a la temperatura de transición vítrea hay un cambio de pendiente. La T_g se toma normalmente como el punto en el que las extrapolaciones de las dos líneas se encuentran como se puede mostrar en la siguiente figura 21.

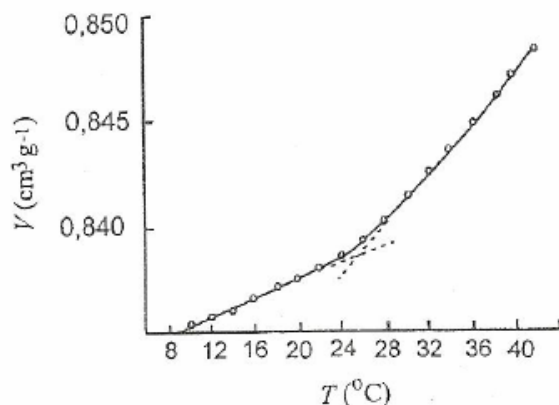


Figura 21: Variación del volumen específico con la temperatura para una muestra de poli(acetato de vinilo)

El valor que toma la temperatura de transición vítrea condiciona las posibles aplicaciones de un sólido amorfo, por ejemplo, copolímeros de estireno-butadieno (de composición aproximada 25/75 en moles) con una $T_g = -70^{\circ}\text{C}$ se utilizan para fabricar neumáticos, porque a temperatura ambiente tienen una elasticidad semejante a la del caucho; sin embargo no podrían utilizarse para fabricar una mesa ya que no tienen buena estabilidad dimensional al contrario que el polimetacrilato de metilo cuyos valores de T_g están alrededor de 105°C .

Estudiando los polímeros cristalizables nos damos cuenta de que pueden cristalizar o sólo vitrificar dependiendo del recorrido térmico realizado, como se puede observar en la figura 22. Si un polímero de este tipo que está a una temperatura alta en estado líquido, aunque con viscosidad relativamente alta, se somete a un enfriamiento, el material se comprime y va aumentando su viscosidad hasta que se llega a un punto como el A. Tras el punto A los polímeros cristalizables pueden seguir el camino 1 o 2 dependiendo de las condiciones de enfriamiento, a diferencia de los polímeros amorfos, que cualquiera que sean las condiciones de enfriamiento, siguen el camino 1. Los polímeros cristalizables siguen el camino 1 si el enfriamiento es rápido, mientras que si el enfriamiento es lento siguen el camino 2. Si el camino seguido es el 1, se llega a una región de temperaturas, indicada por la letra B, en la que la gráfica volumen-temperatura sufre un cambio de pendiente. Por debajo de esta región de temperaturas el coeficiente de expansión térmica, representado por la pendiente de la gráfica, se vuelve más pequeño que el que tenía cuando estaba líquido. Como ocurriría en el caso de los polímeros amorfos, en la temperatura en la que se produce este cambio de pendiente, T_g , hay un cambio brusco en las propiedades mecánicas y físicas. Si por el contrario, el enfriamiento es relativamente lento, el material sigue el camino 2. Cuando se alcanza el punto A se produce un decrecimiento brusco de volumen en un intervalo de temperaturas en el cual el material cristaliza.

Para ello, se ordena y, como consecuencia, disminuye bruscamente el volumen. Si se continúa el enfriamiento, el material sigue un proceso similar al del camino 1. Se observa la transición vítrea en el punto C, aunque de una forma menos acusada que en caso anterior de los polímeros amorfos ya que la cantidad de material que sufre la transición es menor, dado que gran parte del mismo está cristalizado.

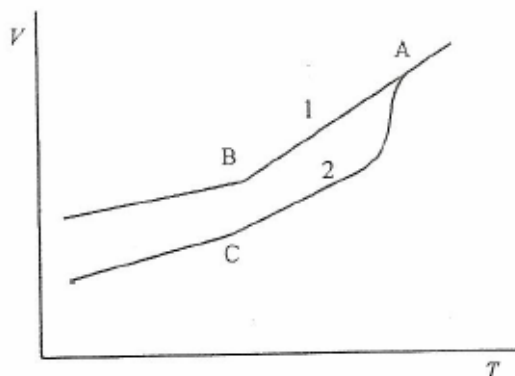


Figura 22: Representación esquemática del enfriamiento de un líquido polimérico siguiendo los caminos 1 y 2 según la velocidad de enfriamiento: 1 enfriamiento rápido, 2 enfriamiento lento.

2.6.3 Fenomenología de la transición vítrea

A continuación describimos el efecto que la velocidad de enfriamiento ejerce sobre la temperatura de transición vítrea. Esta velocidad, R , determina la escala de tiempos del experimento, ya que su inverso, $\tau = 1/R$, puede entenderse como el tiempo promedio que el material está en cada una de las temperaturas por las que transcurre.

La figura 23 corresponde a los resultados obtenidos para una muestra de poli(acetato de vinilo) a la que se midió el volumen específico al descender la temperatura de dos maneras distintas. En un caso, τ valía 0,02 horas y en el otro 100 horas. Por tanto, se observa que en el primer caso, el material se separa de la línea correspondiente al comportamiento del líquido a temperaturas superiores a las que lo hace en el segundo caso.

De acuerdo con el comportamiento observado, la localización de la T_g como punto de intersección de la línea del líquido y la del sólido no es un punto estricto para cada material, sino que varía en función de la velocidad de enfriamiento.

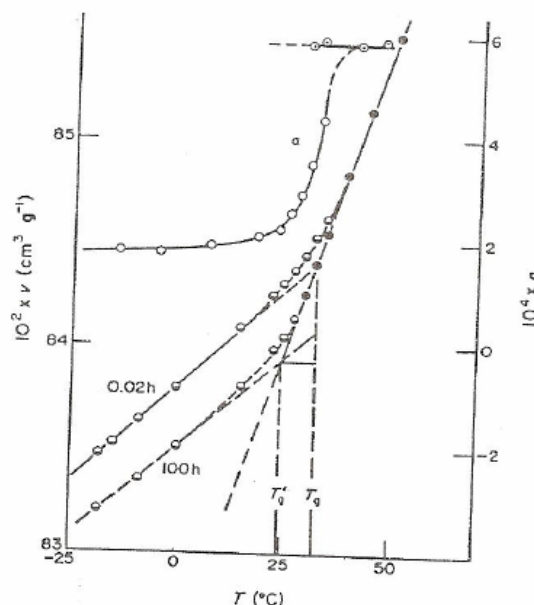


Figura 23: Representación del efecto que sobre la T_g tiene la velocidad de enfriamiento para una muestra de poli(acetato de vinilo). La gráfica también muestra la discontinuidad en el coeficiente de expansión térmica en la T_g .

En la figura 23 también puede observarse el comportamiento del coeficiente de expansión térmica, α , que sufre una discontinuidad o cambio brusco con la temperatura y no solo un cambio de pendiente como lo hace el volumen. Al igual que ocurre con el coeficiente de expansión térmica, el calor específico, C_p , también sufre una discontinuidad al atravesar la temperatura de transición vítrea.

En la Tabla 6 se muestran los valores de T_g así como los correspondientes al cambio en el coeficiente de expansión térmica, $\Delta\alpha$, y en el calor específico, ΔC_p , al pasar el intervalo de temperaturas de la transición vítrea para algunos polímeros comerciales comunes. Los valores de T_g expuestos en el cuadro tienen tan solo un carácter indicativo, pues tanto variables externas a la muestra, tales como la ya mencionada velocidad de calentamiento o enfriamiento del experimento, como variables internas propias del tipo de muestra, tales como peso molecular, grado de cristalinidad etc., influyen en el valor de T_g obtenido.



Polímeros	T_g (°C) ^(a)	Δc_p (Jg ⁻¹ K ⁻¹) ^(b)	$\Delta\alpha$ 10 ⁻⁴ (K ⁻¹) ^(c)
Polietileno	-110	0,60	-
Polipropileno	-14	0,48	-
Poli(isobutileno)	-70	0,40	4,9
Poli(cloruro de vinilo)	81	0,30	4,5
Poli(acetato de vinilo)	31	0,41	4,4
Poli(metacrilato de metilo)	105	0,30	4,1
Poliestireno	89	0,34	3,7
Poli(α -metil estireno)	167	0,32	3,8
Policarbonato	140	0,24	4,2
Poli(etililen terftalato)	64	0,33	2,2

^(a) J. Bandrup and E.H. Immergut, Polymer Handbook, 3° ed. John Wiley Sons, Nueva Cork (1989)

^(b) G. Mckenna, Comprehensive Polymer Science, C. Booth & C. Price, eds., Vol. 2. Pergamon Press, Oxford (1989).

^(c) J.D. Ferry, Viscoelastic Properties of Polymers, 3° ed. John Wiley, Nueva York (1980)

Tabla 6: Valores observados de T_g , Δc_p y $\Delta\alpha$ para varios polímeros.

Otro hecho interesante que puede observarse en relación con el fenómeno de la formación del sólido amorfo se produce cuando un líquido se enfría rápidamente hasta una temperatura cercana a la de transición vítrea, pero por debajo de ella, y luego se mantiene a esa temperatura, observándose lo que le ocurre al volumen de la muestra con el paso del tiempo. Se obtiene así variaciones de volumen en el tiempo que dependen de la temperatura a la que se ha detenido el enfriamiento.

En la figura 24 se representa $\frac{V - V_\infty}{V_\infty}$ frente al logaritmo del tiempo, siendo V el volumen ocupado por una muestra de poli(acetato de vinilo) a un tiempo cualquiera.

Las diversas curvas dibujadas corresponden a las distintas temperaturas a las que se ha parado el enfriamiento y se ha mantenido el material.

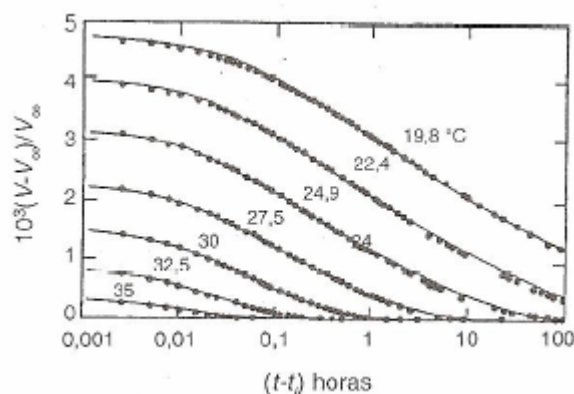


Figura 24: Curvas isotérmicas de contracción de volumen frente al logaritmo del tiempo a diferentes temperaturas para poli(acetato de vinilo).

De la gráfica se puede concluir que el volumen del vidrio disminuye apreciablemente en el tiempo. Además, el tiempo que dura la contracción de volumen es mayor cuanto menor es la temperatura a la que se mantuvo isotérmicamente el material.

Para explicar la fenomenología asociada a la transición vítrea se han propuesto tres tipos de tratamientos: los de volumen libre, los cinéticos y los termodinámicos. Estos tratamientos analizan tres aspectos distintos de un mismo fenómeno. Aunque ha habido intentos al respecto, hoy en día no existe un tratamiento unificado que explique el fenómeno de la transición vítrea en su totalidad.

2.6.4 Factores que afectan a la temperatura de transición vítrea

La temperatura de transición vítrea marca el comienzo de los movimientos de largos segmentos en la cadena polimérica. Cualquier factor que aumenta la energía requerida para el comienzo de tales movimientos moleculares aumentan la T_g y aquellos que disminuyen la energía requerida reducirán la T_g . En este apartado se va a estudiar como influyen en la temperatura de transición vítrea, la naturaleza química y una serie de variables como la presión, el peso molecular, la adición de plastificantes, etc. en principio controlables por el experimentador.



2.6.4.1 Influencia de la naturaleza química

La movilidad de las cadenas poliméricas esta afectada básicamente por las barreras de rotación en torno a los enlaces de la cadena principal de la macromolécula. Las barreras de rotación están condicionadas por el tamaño de los grupos que forman dicha cadena principal y por los sustituyentes que penden de ella. Así por ejemplo, polímeros como el polietileno tienen facilidad de rotación alrededor de los enlaces de la cadena principal, mientras que la introducción de grupos más voluminosos y rígidos, como el fenilo, resta flexibilidad a la cadena y por tanto la T_g será mayor, hecho que puede verse en la figura 25.

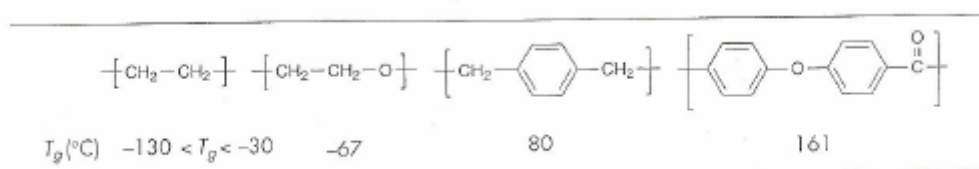


Figura 25: Influencia de la rigidez de la cadena principal.

En cuanto al efecto de los grupos sustituyentes laterales, la T_g aumenta al aumentar el volumen de los sustituyentes si se trata de grupos rígidos, pues dichos grupos impiden la rotación de la cadena principal. En la figura 26 se observa como la T_g aumenta al pasar de un sustituyente unido a la cadena principal, del tipo metilo a un sustituyente del tipo naftilo o bifenilo.

El aumento de la rigidez de la cadena es más acusado en el caso en que la cadena principal este disustituida o en el caso que el sustituyente este unido por dos puntos a la cadena principal, como puede observarse en la figura 26.

$\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} \right]$	$\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}} \right]$	$\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3}{\text{CH}} \right]$	$\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{C}_{10}\text{H}_7}{\text{CH}} \right]$
$T_g [^\circ\text{C}]$ -10	100	115	135
$\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}} \right]$	$\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3}{\text{C}} \right]$	$\left[\text{CH} - \underset{\text{C}_{10}\text{H}_7}{\text{CH}} \right]$	
$T_g [^\circ\text{C}]$ 145	175	264	

Figura 26: Efecto de la rigidez de los sustituyentes en la T_g

La presencia de grupos polares en la cadena tiende a elevar la T_g más que los grupos no polares de tamaño equivalente. Estos grupos conducen a la formación de uniones mas o menos estables entre la maraña de cadenas, dificultando en mayor o menor grado la movilidad de las mismas, tal y como puede comprobarse en el figura 27.

$\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{X}}{\text{CH}} \right]$	$-\text{Cl}$	$-\text{OH}$	$-\text{CN}$
$T_g [^\circ\text{C}]$	81	85	97

Figura 27: Efecto de la polaridad de los sustituyentes , **X**

2.6.4.2 Efecto de la presión

Con la teoría del volumen libre, si se considera lo que ocurre cuando un polímero está en estado líquido a una $T > T_g$ y se ejerce sobre él una presión, es fácil predecir que, el volumen libre debe disminuir y por tanto aumentar la T_g .

Este efecto es general en todos los polímeros, y por termino medio, supone un aumento de T_g de unos $20^\circ\text{C}/1000 \text{ atm}$. Por tanto, ele efecto de la presión no puede despreciarse y debe tenerse muy en cuenta en aquellos materiales que deben soportar condiciones drásticas de presión como grandes profundidades marinas.

2.6.4.3 Efecto de los diluyentes o plastificantes

Se entiende por diluyente o plastificante a las sustancias de carácter no macromolecular que, adicionadas a los polímeros, rebajan la temperatura de transición vítrea de estos ya que al introducirse entre las cadenas poliméricas aumentan el volumen libre del sistema. Estos aditivos son de amplio uso en la industria, variando su capacidad de disminuir la T_g con su naturaleza química. La figura 28 muestra el efecto de diversos plastificantes en la T_g del poliestireno.

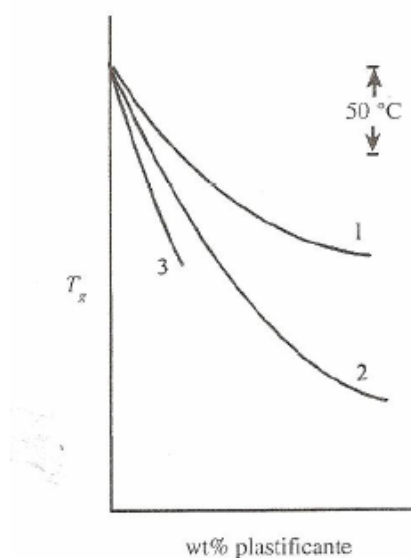


Figura 28: Influencia del contenido (% en peso wf) de distintos plastificantes en la T_g del poliestireno. (1) β -naftilsalicilato, (2) nitrobenzeno, (3) sulfuro de carbono. A. Eisemberg, “Physical Properties of Polymers”. Am. Chem. Soc., Washington DC(1993).

2.6.4.4 Efecto del peso molecular

Siguiendo la teoría del volumen libre, parece razonable pensar que en una cadena, a una temperatura dada, los extremos finales de la misma se muevan con mas libertad que cualquier eslabón en el interior, dado que cada extremos solo tiene una “atadura” al resto de la cadena, mientras que los eslabones interiores están “atados” por dos lados a la cadena. Debido a esta movilidad, los extremos de cadena tendrán un volumen libre ligeramente mayor que los eslabones interiores. La fracción de volumen libre a una temperatura cualquiera por encima de la T_g será mayor cuanto mayor sea el número de extremos de cadena por unidad de volumen y en una cadena de peso molecular infinito puede considerarse que apenas tiene volumen libre debido a los extremos de cadena.



De la teoría de volumen libre obtenemos la siguiente expresión que nos relaciona la variación de T_g con el peso molecular.

$$T_g(M) = T_g(\infty) - \frac{K}{M}$$

Donde $T_g(M)$ es la temperatura de transición vítrea de un peso molecular finito, M , K es una constante y $T_g(\infty)$ es la temperatura de transición vítrea de un polímero de peso molecular infinito.

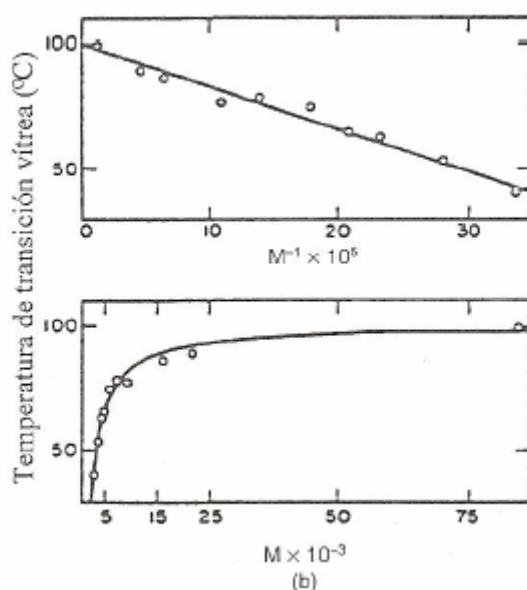


Figura 29: Influencia del peso molecular en la temperatura de transición vítrea del poliestireno. Representación de la T_g en la función de $1/M$ (a) y en función de M (b).
T. G. Fox & P. Flory, J Appl. Phys. 21,581 (1985).

La figura 29 muestra una representación del aumento de la T_g con el peso molecular para las mismas fracciones de poliestireno. También se muestra que para pesos moleculares pequeños la T_g aumenta rápidamente con el peso molecular, mientras en los pesos moleculares altos el cambio con el peso molecular es suave y tiende de forma asintótica a un valor prácticamente constante.



2.6.4.5 Efecto de la introducción de un comonomero

Los copolímeros al azar de dos monómeros en todo el intervalo de composiciones, se encuentra normalmente que tiene una T_g intermedia entre la de los homopolímeros puros existen distintos tipos de ecuaciones semiempíricas que expresan la T_g del copolímero en función de las T_g de los homopolímeros, T_{g1} y T_{g2} , y de las fracciones en peso de cada comonomero en copolímero, w_1 y w_2 . Una de las ecuaciones más conocidas es la de Fox.

$$\frac{1}{T_g} = \frac{w_1}{T_{g1}} + \frac{w_2}{T_{g2}}$$

Otra ecuación habitualmente utilizada es la de Gordon y Taylor que puede obtenerse fácilmente a partir de la aproximación del volumen libre, si se supone que las fracciones de volumen libre de los comonomeros 1 y 2 del copolímeros son aditivas.

$$T_g = \frac{T_{g1} + k(T_{g2} - T_{g1})\phi_2}{(1 - (1 - k)\phi_2)}$$

Donde $k = \Delta\alpha_2 - \Delta\alpha_1$, siendo $\Delta\alpha_2$ y $\Delta\alpha_1$ la diferencia de coeficientes de expansión del estado líquido y del vítreo para los homopolímeros 2 y 1, respectivamente.

La discusión anterior se centra en copolímeros al azar. Si se estudian otros tipos de copolímeros, las ecuaciones pueden complicarse más, pues han de tener en cuenta la distribución de las secuencias de los comonomeros en la cadena. En los copolímeros de bloque, si los bloques son inmiscibles entre sí, lo habitual es contemplar dos transiciones vítreas similares a las de los correspondientes homopolímeros puros.

2.6.4.6 Otros efectos

Las reticulación es otro factor que influye en la T_g . Usualmente, la formación de redes tridimensionales restringe la capacidad de movimiento de las cadenas, disminuyendo el volumen libre accesible y aumentando la T_g . Sin embargo, el efecto producido por la reticulación es algo más complejo, pues supone la adición de un agente reticulante, que puede ser considerado como un comonomero. Por tanto, tenemos dos diferentes aspectos a considerar: uno es el efecto del comonomero y otro el de la reticulación en sí misma.



La cristalinidad es también otro efecto a considerar en la T_g , ya que los cristales presentes no tienen capacidad de movimiento en el intervalo de temperaturas cercano a la T_g . Por tanto, actúan como puntos de sujeción similares a un retículo, disminuyendo la capacidad de movimiento de las cadenas de la zona amorfa. Ello trae como consecuencia el que la T_g de un material crezca con el porcentaje de cristalinidad. Y así por ejemplo, en el poli (etilen terftalato), pasar de un porcentaje de cristalinidad de 2 a 65% conlleva un crecimiento en la T_g desde 81°C a 125°C.

La tacticidad, en tanto que proporciona una diferente capacidad para el empaquetamiento de las cadenas, hace que la T_g sea sensible a la presencia de diferentes configuraciones de un mismo polímero. El caso mejor estudiado es el poli (metacrilato de metilo), en el que el polímero atáctico tiene una T_g mayor que la del isotáctico. Este efecto es también explicable desde el punto de vista del volumen libre. La configuración esteoquímica isotáctica, en cuanto que más regular, permite una mayor compactación de las cadenas que las correspondientes atácticas. Y, efectivamente $T < T_g$, el volumen específico del polímero isotáctico es menor que el del atáctico. Según la aproximación del volumen libre, f_g es aproximadamente la misma para ambos polímeros; por tanto, el volumen ocupado será menor en el caso del isotáctico que en el caso del atáctico. Sin embargo, es un hecho experimental que a temperaturas superiores a T_g los volúmenes específicos son muy parecidos. En consecuencia, habrá que rebajar más la temperatura en el caso del isotáctico para alcanzar el valor (0,025) de la fracción de volumen libre en la T_g . Es por ello que la T_g del polímero isotáctico será menor que la del atáctico.



BIBLIOGRAFÍA

1. L/D 678.7 POL: “Polímeros”. Javier Areizaga.



2.7 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA

2.7.1 La región infrarroja

La región infrarroja es aquella parte del espectro electromagnético comprendida entre las regiones visible y microondas. Como se muestra en la tabla 6 se acostumbra a subdividir dicha zona en tres partes: infrarrojo próximo, infrarrojo medio e infrarrojo lejano.

La región más importante desde el punto de vista práctico, para el químico orgánico, es el infrarrojo medio que está situado aproximadamente entre 4000 y 400 cm^{-1} ($2,5$ - $15\mu\text{m}$). El infrarrojo próximo puede considerarse que abarca el intervalo 12500 - 4000 cm^{-1} ($0,8$ - $2,5\mu\text{m}$) y el infrarrojo lejano 660 - 50 cm^{-1} ($15,15$ - $200\mu\text{m}$).

Como acabamos de mencionar, la zona que nos interesa desde el punto de vista de la identificación de un compuesto orgánico es la del infrarrojo medio (4000 - 400 cm^{-1}), que corresponde a las frecuencias de vibración de las moléculas.

Denominación	Intervalo $\bar{\nu}$ (cm^{-1})	Intervalo λ (μm)
INFRARROJO PROXIMO	12500-4000	0,8-2,5
INFRARROJO MEDIO	4000-400	2,5-15
INFRARROJO LEJANO	660-50	15,15-200

Tabla 7: Regiones del espectro infrarrojo.

2.7.2 El espectro

Un espectro de infrarrojo podemos definirlo como una representación bidimensional sobre una lámina de papel de las características de absorción de una molécula. Normalmente la gráfica del espectro representa una intensidad (absorbancia) frente a la posición (longitud de onda o número de ondas). La información prestada por el eje de abscisas, donde se representa la posición, es de gran utilidad desde el punto de vista cualitativo, mientras que la información del eje de ordenadas, donde se sitúa la intensidad de las bandas de absorción presenta una información de carácter cuantitativo.

Al aumentar la temperatura de una sustancia, ésta emite energía radiante. La radiación emitida es función de la longitud de onda o de la frecuencia y depende de la temperatura y de su emisividad. Si esta radiación emitida se representa frente a la longitud de onda se obtendría una curva de trazo discontinuo.



Pero si en la trayectoria de la radiación emitida se interpone una molécula orgánica, la curva inicial se transforma en otra caracterizada por una serie de variaciones muy pronunciadas, como consecuencia de que ese producto orgánico ha absorbido unas longitudes de onda de energía específica del haz radiante.

La introducción de nuevas sustancias orgánicas en el haz de material radiante permite observar claramente que ciertas longitudes de ondas se encuentran asociadas a determinadas estructuras de las moléculas absorbentes. Las curvas resultantes difieren unas de otras, en la presencia o ausencia de una banda particular de energía.

En resumen, estos postulados pueden expresarse en los siguientes puntos:

- a) Las sustancias orgánicas presentan frecuencias características de absorción en la región infrarroja.
- b) El espectro de absorción de una determinada sustancia es, generalmente, específico de ella, y sólo de ella.
- c) El espectro de absorción de una mezcla, por lo general, aditivo, es decir, la suma de los espectros individuales de las componentes de la mencionada mezcla.
- d) La intensidad de una banda de absorción está relacionada con la concentración de la sustancia que absorbe la radiación incidente.

Los puntos anteriores pueden describirse mejor si se relacionan con la estructura de las moléculas consideradas. Los enlaces de las moléculas y la masa de los constituyentes están relacionados de tal modo que las moléculas absorben radiaciones del haz incidente de unas frecuencias características, que corresponden a sus frecuencias normales de vibración. Por ello, las bandas de absorción de un espectro infrarrojo aparecen a frecuencias que corresponden a las de vibración de la molécula considerada.

2.7.2.1 Características

Las características de una banda de absorción que nos van a permitir la interpretación de un espectro infrarrojo podrían resumirse en tres términos: posición, intensidad y forma.

Posición. Es el punto del eje de abscisas donde aparece la banda de absorción; se expresa siempre mediante un número. Hay cuatro parámetros diferentes que permiten describir la posición de la banda, es decir, que el número antes mencionado puede expresarse en cuatro unidades distintas. Dichos parámetros son: energía, frecuencia, longitud de onda y número de ondas. Las unidades utilizadas en el espectro infrarrojo dependerán del diseño del aparato utilizado para la realización de dicho espectro infrarrojo, en general las más corrientes son la longitud de onda y el número de ondas, que a continuación citamos:



La energía y la frecuencia son magnitudes que están íntimamente relacionadas por la ecuación de Planck:

$$E = h \cdot \nu$$

E= energía, expresada en ergios (un ergio equivale a 10^{-7} julios).

h= constante de Planck ($6,62391 \cdot 10^{-27}$ erg.s).

ν = frecuencia en ciclos por segundo (s^{-1} ó Hz)

La frecuencia y la longitud de onda están relacionadas por medio de la igualdad:

$$\lambda \cdot \nu = c$$

λ = longitud de onda, cm

ν = frecuencia, s^{-1}

c= velocidad de la luz ($3 \cdot 10^{10}$ cm/s)

En la espectroscopia infrarroja la unidad de onda más corriente es el micrómetro (μm) que equivale a:

$$1 \mu\text{m} = 10^{-6}\text{m} = 10^{-4}\text{cm}$$

El numero de ondas, $\bar{\nu}$, es el inverso de la longitud de onda y su unidad de medida es el cm^{-1} .

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda}$$

Por último, cabe indicar que un aumento en la longitud de onda produce una disminución de la energía, frecuencia y número de ondas. Asimismo, la disminución de los valores de la longitud de onda provoca un aumento en los valores de la energía, frecuencia y número de ondas.

Intensidad. La intensidad es una medida de la cantidad de energía absorbida por una sustancia, y puede ser determinada mediante el eje de ordenadas del espectro de infrarrojo. Este parámetro puede expresarse en números o letras. En el primero de los casos, el número dependerá del tipo de aparato utilizado, composición de la probeta, preparación de la misma, condiciones de ensayo, etc. En el segundo, la intensidad de una banda de absorción se expresa con los términos *débil*, *media* y *fuerte*.

Si la intensidad se presenta como un número, éste indicará el tanto por ciento de *transmitancia* o una *absorbancia*.



La transmitancia, T , puede definirse como la relación entre la energía radiante transmitida por una muestra, P , y la energía radiante incidente sobre dicha muestra, P_0 ; es decir:

$$T = \frac{P}{P_0}$$

y el porcentaje de transmitancia, como es lógico, sería:

$$\% T = 100 P / P_0$$

Frecuentemente, sin embargo, en el análisis cuantitativo, se suelen emplear unidades de absorbancia en lugar de porcentaje de transmitancia. La absorbancia, A , puede definirse como el logaritmo decimal del inverso de la transmitancia, esto es.

$$A = \log \frac{1}{T} = \log \frac{P_0}{P}$$

Forma. La descripción de una banda de absorción en un espectro infrarrojo en lo referente a su forma se expresa por letras, y no por números. Las palabras utilizadas son generalmente las siguientes: *ancha, estrecha, aguda, etc.*

2.7.3 Vibraciones moleculares

Pueden encontrarse dos categorías básicas de vibraciones: de **tensión** y de **flexión**.

Los átomos no se encuentran estáticos dentro de una molécula sino que están en movimiento constante unos respecto a otros, vibrando en torno a los enlaces que los unen a frecuencias constantes. A medida que los átomos se acercan unos a otros las fuerzas de repulsión aumentan y conforme se separan las interacciones de atracción disminuyen. Este movimiento de alargamiento y compresión alternantes (**tensión**) se parece al de dos esferas sujetas por un muelle.

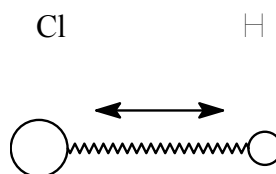


Figura 30: Modo de vibración de tensión

Cuando dos átomos de masa atómica diferente están unidos por un enlace, el átomo ligero se aleja más que el de mayor masa. La absorción de energía infrarroja da por resultado un aumento en la frecuencia de vibración.

Si la molécula es biatómica, tal y como se muestra en la figura anterior (HCl), sólo existe un modo vibracional de tensión pero si la molécula está constituida por más de dos átomos puede haber dos modos vibracionales de tensión, si se tiene en cuenta las posiciones relativas de dos átomos unidos a un tercero. Por ejemplo, en el grupo metileno ($-\text{CH}_2-$) del propano ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$) los dos enlaces C-H del metileno pueden alargarse o contraerse de manera simétrica o no simétrica:

Tensión simétrica. Este modo de vibración tiene lugar cuando los dos enlaces C-H del metileno central del propano se contraen o se alargan simultáneamente.

Tensión asimétrica. Esta forma de vibración ocurre cuando uno de los dos enlaces C-H del metileno central del propano se contrae mientras que el otro se alarga.

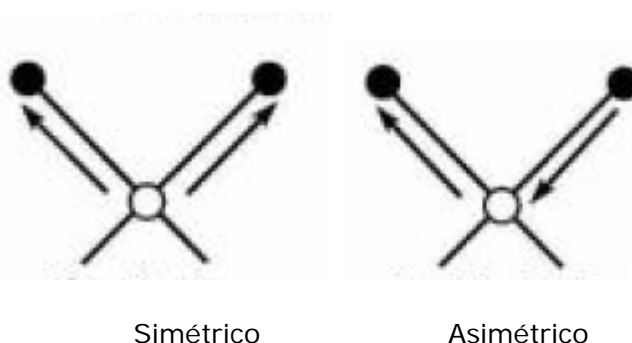


Figura 31: Modos de vibración de tensión.

Además del estiramiento y compresión del enlace hay otros modos vibracionales como el que provoca un cambio en el ángulo de enlace (**flexión**). Esta flexión del enlace modifica las posiciones relativas de dos átomos unidos a un tercero. Por ejemplo, en el grupo metileno ($-\text{CH}_2-$) del propano ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$) los dos átomos de hidrógeno se acercan y se alejan uno de otro, provocando una disminución o un aumento del ángulo de enlace H-C-H del grupo metileno. Según sea el movimiento de dos átomos respecto a un tercero siempre que haya cambio del ángulo de enlace pueden existir hasta cuatro modos vibracionales de flexión:

Si la flexión tiene lugar manteniendo los tres átomos implicados en un mismo plano:

Flexión simétrica en el plano (“scissors”): En este modo de vibración el ángulo de enlace aumenta y disminuye porque los dos átomos de los extremos se acercan o se alejan entre ellos. Este acercamiento-alejamiento se da en el mismo plano formado por los tres átomos. Este tipo de movimiento se asemeja la de las tijeras cuando se abren y se cierran.

Flexión asimétrica en el plano (“rock”): En esta vibración el ángulo de enlace aumenta y disminuye porque el átomo central se acerca a uno de los dos extremos y por tanto se aleja del otro, manteniéndose siempre los tres átomos en el mismo plano.

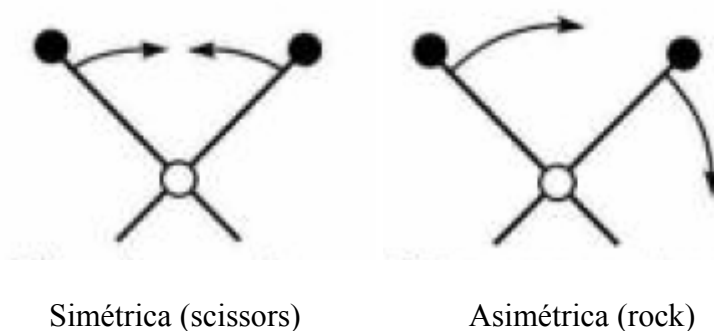


Figura 32: Flexiones en el plano.

Hay dos tipos de vibración si la flexión coloca a los tres átomos implicados fuera del plano original común:

Flexión simétrica fuera del plano (“twist”): el ángulo de enlace aumenta y disminuye porque los dos átomos de los extremos se acercan o se alejan entre ellos. Este acercamiento-alejamiento se da fuera del plano formado por los tres átomos.

Flexión asimétrica fuera del plano (“wag”): el ángulo de enlace aumenta y disminuye porque el átomo central se acerca a uno de los dos extremos y por tanto se aleja del otro. Este movimiento del átomo central se da fuera del plano formado por los tres átomos implicados.



Flexiones fuera del plano:



Simétrica (twist)

Asimétrica (wag)

Figura 33: Flexiones fuera del plano.

2.7.4 Espectrofotómetros infrarrojos

Miden la radiación infrarroja absorbida por las moléculas, lo que ocasiona una modificación en los niveles de energía vibracional; que permite identificar grupos funcionales (átomos enlazados) en la molécula y la identificación de la misma. Dos son los tipos de espectrofotómetros más utilizados, **dispersivos de red**, y **con transformada de Fourier**.

El espectrofotómetro con transformada de Fourier, que es el que hemos utilizado en este proyecto, es un equipo más moderno que el espectrofotómetro dispersivo y presenta una serie de ventajas como las que se citan seguidamente:

- Los espectros se obtienen con gran rapidez, porque se miden simultáneamente la energía absorbida por la molécula a todas las longitudes de onda, en la zona espectral del infrarrojo medio.
- Esta rapidez permite hacer múltiples barridos espectrales para una misma muestra y calcular, posteriormente, la media de todos ellos; con lo que se mejora la relación (señal/ruido).
- La identificación de la longitud de onda que incide sobre la muestra es mucho más exacta, porque se utiliza un láser para el calibrado de la misma.
- El equipo tiene menos elementos a través de los cuales pasa la radiación electromagnética, por lo que la pérdida de intensidad de la radiación en su recorrido hacia la muestra es menor. Esto permite poder detectar absorciones de energía más débiles.



2.7.4.1 El espectrofotómetro IR

Con los espectrofotómetros de rayos infrarrojos (IR) convencionales con monocromador era difícil acceder a la región de 10 a 400 cm^{-1} (IR lejano), por eso los primeros espectrofotómetros de **transformada de Fourier** (TF) se diseñaron para esa región. De cualquier modo este método hoy en día se ha extendido a aparatos que permiten barrer toda la región IR y, en particular, el IR medio que es la de mayor interés. Actualmente los espectrofotómetros IR-TF han desplazado a espectrofotómetros con monocromador (dispersivos).

El **interferómetro**, que sustituye al tradicional monocromador, es la parte esencial espectrofotómetro, pues es el encargado de modular cada frecuencia del infrarrojo con el fin de realizar la transformada de Fourier.

El esquema de un interferómetro y consta de un divisor de haz que refleja la radiación infrarroja hacia un espejo fijo y hacia otro móvil. Los dos haces reflejados se recombinan de nuevo en el divisor de haz, interfiriendo constructiva o destructivamente según cual sea el valor de la diferencia de camino óptico entre el divisor y cada uno de los espejos. Por ejemplo, para un desfase $\delta=0, \lambda, 2\lambda, \dots$ los dos rayos interfieren constructivamente y si $\delta=\lambda/2, 3\lambda/2, 5\lambda/2, \dots$ destructivamente; así, si se va cambiando el valor del desfase suavemente desde cero; se detecta una señal de intensidad modulada como una función cosenoidal.

La señal de salida del interferómetro se denomina interferograma que es la suma de todas las ondas cosenoidales moduladas.

La espectrofotometría de infrarrojo por transformada de Fourier está basada en:
a) el interferómetro de Michelson de barrido aplicable en todo el intervalo de frecuencias - y b) en la transformada de Fourier. El empleo de este tipo de interferómetros modula cada longitud de onda infrarroja a cada frecuencia característica y permite que todas las longitudes de onda alcancen el detector durante el tiempo de medida. Consta de un espejo móvil (4), un espejo fijo (3) y un divisor de haz (C). La radiación de la fuente de infrarrojo (B) es colimada por un espejo (2) y el rayo resultante se divide en el divisor de haz; la mitad del rayo pasa al espejo fijo (3) y la otra mitad se refleja sobre el espejo móvil.

Después de reflejarse, los dos haces se recombinan en el divisor de haz dando lugar a una serie de interferencias constructivas o destructivas en función de la diferencia de caminos ópticos recorridos por los haces o desfase (ξ), si la diferencia de camino entre ambos haces es un múltiplo de la longitud de onda de la radiación, al recombinarse darán lugar a una interferencia constructiva, y la intensidad que llega a la muestra y al detector será máxima, por el contrario, si la diferencia de camino es un número semientero de longitud de onda, entonces la interferencia será destructiva y la intensidad detectada será mínima.

Para una velocidad de espejo constante la intensidad de la radiación emergente, a una longitud de onda particular, se modula sinusoidalmente de manera regular. En el caso de una fuente de banda ancha el rayo emergente es una mezcla compleja de modulación de frecuencias que, después de pasar a través del compartimento de la muestra, se enfoca sobre el detector (G). La señal de este detector se muestrea a intervalos precisos durante el barrido del espejo. Tanto la rapidez de muestreo como la velocidad del espejo se controlan mediante una señal de referencia incidente en un detector (E), que se produce por la modulación de un rayo láser de helio-neón (A).

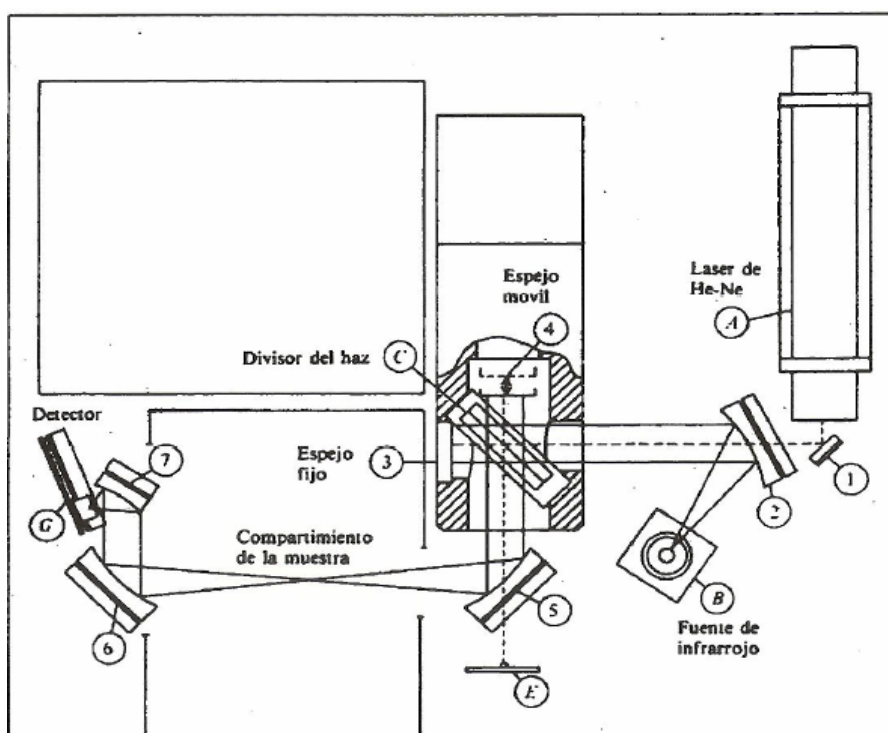


Figura 34: Esquema de un espectrómetro interferométrico (no dispersivo) de transformada de Fourier: diagrama de la trayectoria óptica.

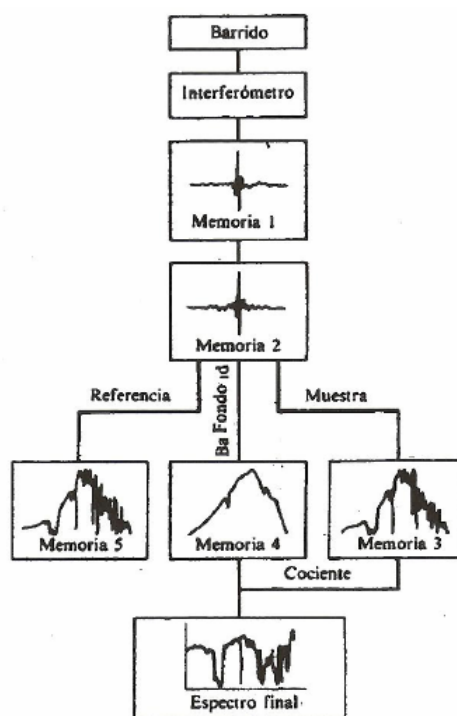


Figura 35: Esquema de un espectrómetro interferométrico (no dispersivo) de transformada de Fourier: diagrama de bloques de las funciones del instrumento.

La señal resultante en el detector (G) se conoce como interferograma (que se almacena en la memoria 1) y contiene toda la información requerida para reconstruir el espectro por medio de un procedimiento matemático conocido como transformada de Fourier.

La resolución de un espectrómetro con transformada de Fourier viene dada por:

$$R = \frac{1}{\xi_{\max}} \text{ cm}^{-1}$$

La transformación de Fourier se usa como método matemático para el desarrollo en serie la curva obtenida (interferograma). La transformada está constituida por el sumatorio de senos y cosenos de las distintas frecuencias ópticas que componen la radiación. Gracias a un programa de ordenador este tedioso cálculo matemático se simplifica y se obtienen resultados exactos y rápidos de la frecuencias elementales contenidas en el interferograma. La transformada de Fourier (o desarrollo en serie de Fourier) del interferograma es el espectro ordinario obtenido por aparatos convencionales IR.



En efecto, el interferograma contiene la absorción completa de la muestra descrita para cada longitud de onda por la correspondiente disminución de intensidad luminosa. El interferograma más sencillo corresponde a una radiación monocromática (una sola frecuencia), obteniéndose una curva función coseno de la frecuencia correspondiente. En cualquier interferograma cada punto contiene datos de todas las frecuencias que contiene el espectro completo y no de una sola frecuencia como en el espectro ordinario.

Así la información de una señal con forma de coseno en el detector (interferograma más simple) sería mostrada después de la transformada como una sola línea de un número de onda particular (luz monocromática de una sola frecuencia). Pero cualquier interferograma común es el resultado de la combinación de múltiples frecuencias que con la TF es posible descubrir.

Ventajas del método

Las ventajas de este método de IR-TF son básicamente dos:

1. mejorar la resolución de los espectros
2. obtener mayor sensibilidad

La mejora de sensibilidad es consecuencia de una mayor energía de flujo del haz de luz hasta llegar al detector y de la mejora de la relación señal/ruido (S/N) por promediación de interferogramas. Es tan notable el avance de sensibilidad que en el momento en que tecnológicamente se pudieron hacer interferómetros de Michelson baratos y precisos prácticamente todos los espectrofotómetros comerciales IR en la actualidad son IR-TF.

2.7.5 Aplicaciones analíticas

La espectroscopia infrarroja tiene aplicaciones en análisis cualitativo y cuantitativo. Su principal utilización ha sido en la identificación de compuestos orgánicos, debido a que no existen, teóricamente, dos compuestos que absorban exactamente en las mismas frecuencias.

La espectroscopia de infrarrojo, como técnica cuantitativa, tiene su principal aplicación en el análisis de contaminantes atmosféricos provenientes de los procesos industriales.

Por lo que respecta al **análisis cualitativo**, la identificación de un compuesto se hace a partir del estudio sistemático del espectro correspondiente, según se indica a continuación.



Se empieza por **identificar los grupos funcionales** (enlaces químicos de la molécula); para ello, se hace uso de un gráfico de correlación, o tabla de grupos funcionales, donde aparecen las frecuencias en cm^{-1} a las que es previsible la aparición de las bandas de absorción de cada uno de los grupos funcionales, sin olvidar que los enlaces próximos pueden modificarlas ligeramente. En todos los casos, es importante tener en cuenta que **si un espectro no contiene la absorción típica de cierto grupo funcional, la molécula no contiene dicho grupo**.

Una vez localizados los grupos constituyentes de la molécula, con el resto de información que se disponga, se establece una hipótesis molecular y se pasa al análisis de la región de **la huella dactilar** (frecuencias $< 1.200 \text{ cm}^{-1}$) en las que se encuentran las bandas características de cada compuesto. En esta zona, pequeñas diferencias en la estructura y la constitución de las moléculas da lugar a variaciones importantes en los picos de absorción.

La espectroscopia de IR está más centrada en el estudio de compuestos orgánicos. Si no se aplica a los compuestos inorgánicos se debe a que la mayoría de las vibraciones de estos compuestos están por debajo de la frecuencia de 400 cm^{-1} . Sólo algunos compuestos como OH^- , NH_4^+ , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , NO_3^- , PO_4^{3-} , presentan bandas características entre 4.000 y 200 cm^{-1} .



BIBLIOGRAFÍA

1. Libro Biblioteca Nacional: "Identificación de compuestos orgánicos por espectroscopia infrarroja". Juan J. Ortega, López de Prado, Manuel Blanco Fernández.
2. <http://www.sinorg.uji.es/Docencia/FUNDQO/TEMA9FQO.pdf>
3. <http://www.montes.upm.es/Dptos/DptoIngForestal/OperacionesBasicas/Docencia/PDF/Temas/Tema9.pdf>
4. Conley, R.T. *"Espectroscopia infrarroja"* Ed. Alhambra, Madrid (1979).
5. Creswell, C.J., Runquist, O.A. y Campbell, M.M. *"Análisis espectral de compuestos orgánicos"* Ed. Diana, México (1979).
6. Olsen, E.O. *"Métodos ópticos de análisis"* Ed. Reverté, Barcelona (1990).
7. Skoog, D.A. y West, D.M. *"Análisis Instrumental"* Ed. Mc Graw Hill, México (1989).
8. D.O. Hummel, ed., *Atlas of Polymer and Plastics Analysis*, 3^{er} Ed., Hanser Publishers, New York (1991).
9. Pouchert, C.J., ed., *the Aldrich Library of infrared Spectra*, 2^a Ed., Aldrich Chemical Co., Milwaukee, 1975.
10. Dean, J.A., *Handbook of Organic Chemistry*, McGraw-Hill, New York, 1986.



3. PARTE EXPERIMENTAL



3.1 MATERIALES

3.1.1 Polimetilmetacrilato (PMMA)

El polimetilmetacrilato utilizado (Orogas V825T) ha sido suministrado por la empresa Atoglas S.A. Posee una densidad de $1,19 \text{ g/cm}^3$ una masa molecular promedio en peso de, $M_w=50200$ con un índice de polidispersidad de, $PDI=1,5$. A continuación se muestran el resto de propiedades generales, mecánicas, térmicas y ópticas del PMMA utilizado en este trabajo.



NANOCOMPOSITES DE SÍLICE Y POILMETILMETACRILATO.
CARACTERIZACIÓN POR ESPECTROSCOPÍA INFRARROJA POR
TRANSFORMADA DE FOURIER

Oroglas

V 825 T

		CONDITIONS	TEST METHOD	UNITS	
1 - GENERAL PROPERTIES					
Density			ISO 1183	g/cm ³	1,19
Water absorption		23°C/50%HR	ISO 62	%	0,3
Mold shrinkage			ASTM D-955	%	0.2 - 0.6
Melt Flow Index		230°C/3,8 kg	ISO 1133	g/10mm	2,8
2 - MECHANICAL PROPERTIES					
Tensile Strength			ISO 527-2	MPa	70
Tensile Elongation at Break			ISO 527-2	%	6
Flexural Strength			ISO 178	MPa	103
Flexural Modulus			ISO 178	MPa	3300
Rockwell Hardness			ASTM D-785		M-97
Impact Resistance (Charpy, Unnotched)			ISO 179-2D	KJ/m ²	11
Impact Resistance (Charpy, Notched)			ISO 179-2C	KJ/m ²	2
Impact Resistance (Izod, Notched)			ISO 180/1A	KJ/m ²	1,8
3 - THERMAL PROPERTIES					
Vicat Softening Temperature		50 N	ISO 306	°C	108
Coefficient of linear expansion			ASTM D-696	10 ⁻⁶ K	65
HDT UFL		1,82 Mpa	ISO 75-2	°C	100
4 - OPTICAL PROPERTIES					
Refractive Index B			ISO R-489		1,49
Light Transmittance			ASTM D-1003	%	92
Haze			ASTM D-1003	%	0,5
5- FLAMMABILITY					
Fire Resistance			ASTM UL/94		HB
6 - PROCESSING RECOMMENDATIONS					
Melt Temperature				°C	230-250
Mold Temperature				°C	75-85
Drying Conditions	time temperature			h °C	2-4 85-90

N.B.: The values quoted are the average of results obtained under laboratory and are given only as an indication to enable customers to make best use of our products. Values reported are typical and should not be used for specification purposes.



8 Cours Michelet , F- 92084 PARIS La Défense / Tel: +33 (0) 1 46 00 90 90. Website: www.atoglas.com

Figura 36: Especificaciones del PMMA (Oroglas V825T)



3.1.2 Nanopartículas de Sílice “Fumed Sílica”

Las nanopartículas de sílice utilizadas en este trabajo “fumed silica” fueron suministradas por Sigma-Aldrich. Dichas partículas presentan las siguientes características: 99,8 % de sílice, 200 m²/g de superficie específica, 2,2 g/cm³ de densidad y 14 nm de diámetro.

La apariencia física de las nanopartículas de sílice utilizadas es de color blanco ya que el producto utilizado es el S5380.

En general, la “fumed silica” está compuesta de esferas submicrométricas, que componen el 40 – 60% del fundido de cadenas cortas con ramificaciones y con una longitud de 0,1 a 0,2 micrómetros de largo. Las esferas son totalmente uniformes en el tamaño pero las longitudes de la cadena varían (de 10 a 30 unidades de longitud). El área superficial, que varía con el tamaño de la partícula, da una buena aproximación del diámetro de la esfera. Cuantas más pequeñas son las partículas, más grande es la superficie estimada del área.

En la Tabla 8 se muestra un cuadro comparativo del tamaño de las partículas, el área superficial y la densidad de las distintas variedades de las nanopartículas de sílice.

Producto Sigma	Tamaño partícula (μm)	Área superficial (m ² /g)	Densidad (lb/cu.pie)
S5130	0,007	390 ± 40	2,3
S2128	0,008	325 ± 25	2,3
S5255	0,011	255 ± 15	4,5 ± 0,5
S5505	0,012	200 ± 25	2,3
S5380	0,014	200 ± 25	2,3

Tabla 8: Características de los diferentes tipos de nanopartículas de sílice

En cuanto al método de preparación, el tetracloruro de silicio (SiCl₄) se quema en una llama de hidrógeno y oxígeno (aproximadamente a 1800° C) para producir esferas fundidas de dióxido de silicio (y de cloruro de hidrógeno). Dependiendo de las condiciones utilizadas en el proceso de preparación, el tamaño de las esferas de sílice se puede variar, mostrando una uniformidad excelente. Las esferas fundidas chocan y se funden unas con otras como agregados en cadenas ramificadas o tridimensionales.



Durante la formación del producto, los grupos hidroxilo se unen a algunos de los átomos del silicio en superficie de las partículas de sílice, produciendo una superficie hidrofílica y capaz de unirse a unas moléculas adecuadas. Hay aproximadamente entre 3,5-4,5 grupos hidroxilo por nanómetro cuadrado de superficie de sílice, comparado con el máximo teórico de 7,85. La estructura de la “fumed silica” es amorfa (según lo indicado por la ausencia de líneas en su patrón de difracción de radiografía). El cloruro de hidrógeno residual de la superficie de la “fumed silica” debe ser reducido a menos de 200 ppm por calcinación. El contenido de agua del producto varía dependiendo de las condiciones de almacenaje. La humedad absorbida en la superficie se puede quitar sometiendo al material a un proceso de vacío a temperatura ambiente o en una estufa calefactora a unos 110° C.

Estos productos son estables durante un tiempo indefinido a temperatura ambiente si se mantienen en seco. Su tendencia a absorber la humedad sugiere una vida eficaz de cerca de dos años una vez abierto el recipiente que lo contiene.

A continuación se muestran todas las especificaciones detalladas de las nanopartículas de sílice “Fumed Silica” suministradas por la empresa Sigma-Aldrich.



NANOCOMPOSITES DE SÍLICE Y POILMETILMETACRILATO. CARACTERIZACIÓN POR ESPECTROSCOPÍA INFRARROJA POR TRANSFORMADA DE FOURIER



SIGMA-ALDRICH

3050 Spruce Street
Saint Louis, Missouri 63103 USA
Telephone 800-325-5832 • (314) 771-6766
Fax (314) 286-7628
email: techserv@sial.com
sigma-aldrich.com

Product Information

FUMED SILICA

Product Code **38,127-6**

Replacement for Product Number **S 5380**

CAS NUMBER: 112945-52-5

SYNONYMS: fumed silicon dioxide, Aerosil™, Cab-O-Sil™

PHYSICAL DESCRIPTION:

Appearance:¹

S5130 blue-grey powder

S2128 white fluffy powder

S5255 white powder

S5505 white powder with very faint blue cast

S5380 white powder

Fumed silica is composed of submicron-sized spheres, which are 40-60% fused into short chains, very highly branched, 0.1-0.2 microns long. The spheres are quite uniform in size for a given product, but the chain lengths are quite variable, 10 to 30 units in length. The surface area, which varies with the particle size, gives a good approximation of the sphere diameter. The smaller the particles, the larger the estimated surface area.²

Sigma product	Particle size (μm)	Surface area (m ² /gram)	Density (lb/cu. ft)
S5130	0.007	390 ± 40	2.3
S5255	0.008	325 ± 25	2.3
S5380	0.011	255 ± 15	4.5 ± 0.5
S2128	0.012	200 ± 25	2.3
S5505	0.014	200 ± 25	2.3

METHOD OF PREPARATION:²

Silicon tetrachloride is burned in a flame of hydrogen and oxygen (at approximately 1800°C) to produce molten spheres of silicon dioxide (and hydrogen chloride). Depending on process parameters, the size of these silica spheres can be varied and, within a given batch, show excellent uniformity (by electron micrograph). The molten spheres collide and fuse with one another to form branched, three-dimensional chain-like aggregates.



NANOCOMPOSITES DE SÍLICE Y POILMETILMETACRILATO. CARACTERIZACIÓN POR ESPECTROSCOPÍA INFRARROJA POR TRANSFORMADA DE FOURIER

FUMED SILICA Sigma Prod. Nos. S5130, S5255, S5380, S2128 and S5505

METHOD OF PREPARATION:² (continued)

Many aggregates have chains from 10 to 30 spheres in length, or from 0.1 to 0.2 microns (μm) in length. As the aggregates cool down below the fusion temperature of silica (approximately 1710°C), further collisions result in some reversible mechanical entanglement or agglomeration. Further agglomeration occurs during the collection process; this can be reversed by proper dispersion in a suitable medium.

During the formation of the product, hydroxyl groups become attached to some of the silicon atoms on the surface of the silica particles, making the surface hydrophilic and capable of hydrogen bonding with suitable molecules. There are (estimated) 3.5-4.5 hydroxyl groups per square millimicron of silica surface, compared to a theoretical maximum of 7.85. The structure of fumed silica is amorphous (as indicated by absence of lines in its X-ray diffraction pattern.)

The surface area was determined by calculation using a nitrogen adsorption method of Brunauer³, and the value used to calculate particle diameter.

The residual hydrogen chloride on the surface of the fumed silica was reduced to less than 200 ppm by calcining.² The moisture content of the product will vary, depending on storage conditions. Moisture adsorbed on the surface can be removed by evacuation at room temperature (at 10^{-2} mm Hg) or by heating at 110°C . (If the product is heated above 800°C , it sinters irreversibly.)

STORAGE / STABILITY AS SUPPLIED:

These products are stable indefinitely at room temperature if kept dry. Their tendency to adsorb moisture suggests an effective shelflife of about two years, once opened.

SOLUBILITY / SOLUTION STABILITY:²

Fumed silica will form dispersions in water, glycerine, butyl alcohol, mineral oil and a variety of other liquids, causing them to thicken or form gels. The dispersions often have thixotropic properties, i.e., viscosity that varies with rate of stirring.

For liquids with minimal hydrogen bonding, small amounts of fumed silica will increase the viscosity. Addition from 3 to 5% by weight usually suffices to cause the liquid to form a gel. After an initial thorough dispersion, increasing the mixing time has little effect on the viscosity for a given percent of silica.

For liquids with a high degree of hydrogen bonding, small amounts of fumed silica will also increase the viscosity. However, usually 10% or more (by weight) will be needed to form gels. The initial dispersion is rapid. If the dispersion is mixed too long, the result will be an irreversible decrease in viscosity.

SOLUBILITY / SOLUTION STABILITY:²

Dispersions formed with fumed silica are quite stable, remaining unchanged for weeks to months, over a range of temperatures.



NANOCOMPOSITES DE SÍLICE Y POILMETILMETACRILATO. CARACTERIZACIÓN POR ESPECTROSCOPÍA INFRARROJA POR TRANSFORMADA DE FOURIER

FUMED SILICA

Sigma Prod. Nos. S5130, S5255,
S5380, S2128 and S5505

USAGE:

Fumed silica have been used commercially in a wide range of applications to enhance viscosity of many liquids, including paints. The most common application in biochemistry is for clarifying sera by removing lipids.

For years, serum could be delipidized very easily using a solvent, 1,1,2-trichlorotrifluoroethane (Sigma product number T5271). This was offered under a trade name "Lipoclean", and cited methods suggested the use of three parts solvent to two parts serum - or vice versa.⁴ In 1993, OSHA-directed regulations became effective concerning the labeling of products exposed to chlorofluorocarbons (CFC's) during their manufacture. This has led to the need for alternate methods of clarifying serum-related products, especially if they are to be sold commercially.

Two methods are reported to be successful, each with its own limitations: dextran sulfate extraction and fumed silica precipitation. The use of dextran sulfate MW 500,000 (Sigma product number D6001) has been reported.⁵ However, it does tend to bind blood clotting factors and, in fact, has been used to isolate factors II and X.⁶ Use of fumed silica has generally been successful; one trade name reported is Aerosil 380; Sigma's comparable product is S5130, 0.007 micron particles.

GENERAL PROCEDURE FOR DELIPIDIZING SERUM:⁸

Add 20 g of fumed silica, Sigma product S5130/L serum (or 20 mg/mL serum), mix well for 2-3 hours or overnight. Centrifuge at 2000 g for 15 minutes. Wash the pelleted silica with buffer, then recentrifuge the supernatant liquid. Any pellet can be re-washed to recover as much serum as possible.

Disadvantages:

- About 15% of the sample volume will be irretrievably lost, adsorbed to the silica.
- The fumed silica is extremely fluffy and somewhat difficult to handle. The use of a fine-dust filter respirator is recommended. The fumed silica must be added as a dry powder to the serum, since once it is wet, the silica becomes very slimy and is extremely hard to handle as a heavy precipitate.
- The silica is suitable for serum but cannot be used on plasma. The surface will activate clotting factors.

REFERENCES:

- Sigma quality control.
- Supplier data.
- Brunauer, S. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 60, 309 (1938).
- Clin. Chim. Acta*, 148, 125-130 (1985) and *Clin. Chem.*, 36, 1675-1678 (1990).
- Agnese et al., *Clin. Biochem.*, 16, 98-100 (1983).
- Sigma production department.

Sigma warrants that its products conform to the information contained in this and other Sigma-Aldrich publications. Purchaser must determine the suitability of the product(s) for their particular use. Additional terms and conditions may apply. Please see reverse side of the invoice or packing slip.

Figura 37: Especificaciones de Fumed Silica



3.2 PREPARACIÓN DE MUESTRAS

Las bolitas de PMMA fueron trituradas inicialmente con una frecuencia intermedia de 10 Hz para obtener partículas finas de PMMA. Después dichas partículas fueron mezcladas con las nanopartículas fumed sílica en una proporción en peso del 10% de sílice. Posteriormente, cerca de 20 g de la mezcla fueron introducidos en un frasco con 190 g de bolas de alúmina de 20 mm de diámetro. El frasco se cierra herméticamente y se coloca en un molino de bolas Pulverisette donde el polvo fue molido a 400 rpm durante 10 horas a temperatura ambiente (molienda de bolas de alta energía, HEBM).

Los polvos obtenidos del proceso de molienda fueron diluidos en KBr (menos de 1% en peso) para posteriormente preparar pastillas para poder ser estudiadas mediante espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier, FTIR.

3.3 PREPARACION DE PASTILLAS

Para realizar los estudios por espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier se prepararon pastillas de la muestra en cuestión diluidas en bromuro potásico (KBr).

Para la preparación de las pastillas utilizaremos el método de la pastilla de bromuro potásico que consiste en moler 1 mg de la muestra problema junto con 100 mg aproximadamente de bromuro potásico. La mezcla se prensa para eliminar el posible contenido de agua de la pastilla ya que el bromuro potásico es una sustancia higroscópica. Se obtienen de este modo unas pastillas totalmente claras que se colocan en el espectrofotómetro para la obtención del espectro correspondiente.

Para la realización de las pastillas es muy importante la limpieza de los utensilios antes y después de la realización de cada pastilla, la limpieza del puesto de trabajo, así como, trabajar en todo momento con la indumentaria adecuada, bata y guantes de látex, para evitar resultados no deseados en los análisis.

El proceso de preparación de las pastillas es el siguiente:

1. Se limpia la piedra de Ágata y mortero, echando agua en primer lugar, retiramos el agua con acetona y por último secamos bien con papel, ya que como hemos dicho anteriormente la limpieza de los utensilios es importantísima. Este procedimiento se llevará a cabo antes y después de la realización de cada pastilla.



2. Introducimos la piedra de Ágata en la balanza y una vez estabilizado el peso de la balanza, se pulsa la tecla tarar para poner a cero la balanza.



Figura 38: Balanza del laboratorio METTLER TOLEDO AG204: Max. 210 g
y $d = 0,1 \text{ mg}$

3. Añadimos la correspondiente cantidad de KBr de 99 mg aproximadamente sobre la piedra de Ágata con ayuda de la espátula. Volvemos a tarar para posteriormente añadir el 1% de PMMA correspondiente a la muestra de 100 mg, es decir, 1 mg de PMMA.

Es importante que cada vez que se cambia de material para tomar medidas se limpie la espátula con acetona y se seque con papel, para evitar contaminar las muestras.

4. Sacamos la piedra de Ágata con la correspondiente muestra de la balanza, y con el mortero machacamos los dos polvos juntos para hacer el granito lo más fino posible, y conseguir que la mezcla de KBr y PMMA sea lo más homogénea posible.

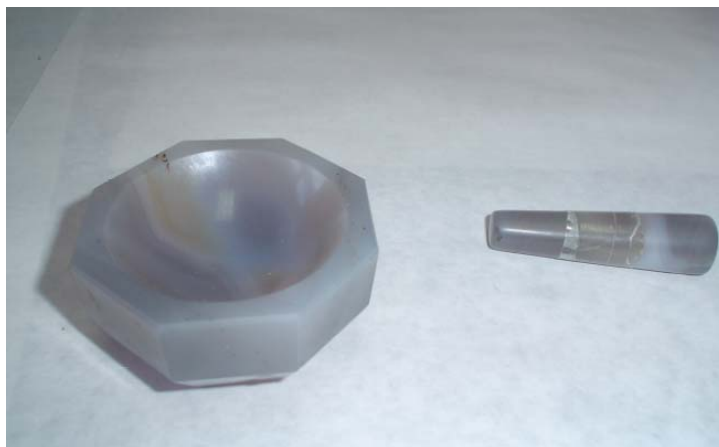


Figura 39: Piedra y mortero de Ágata.

La piedra de Ágata tiene un diámetro de 60 mm y una capacidad de 15 ml.

5. Una vez transcurrido un tiempo de molienda de aproximadamente 2 minutos en el mortero de Ágata, se introduce la mezcla ya homogénea en un troquel. La mezcla homogénea se deposita sobre la parte del troquel pulida a espejo, la parte más brillante, para que la superficie de la pastilla sea lisa y sin rugosidades para su posterior estudio. Se puede prensar un poco la muestra manualmente haciendo presión con el vástago sobre la muestra, de modo que la mezcla se extienda uniformemente por todo el diámetro.



Figura 40: Troquel SPECAC.

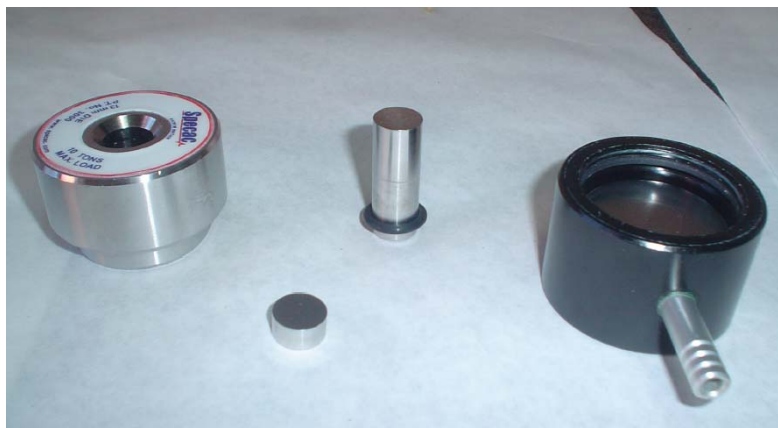


Figura 41: Partes del troquel.

Las características del troquel utilizado son: Troquel Specac de 10 toneladas de carga máxima y de 13 mm de diámetro.

El troquel se lleva a la prensa, se baja manualmente el pistón hasta que las superficies de éste y el troquel estén casi en contacto y apretar la rueda de la derecha y ayudándonos de una barra (para ejercer mayor fuerza con menos esfuerzo) subir la presión hasta 100 bares, un tiempo aproximado a 5 minutos, al igual que pasaba con el tiempo que permanece la mezcla en el mortero de Ágata, sería condición indispensable mantener el mismo tiempo la pastilla en la prensa, para homogeneidad en los resultados. Si la prensa pierde presión, es necesario entonces, mantener la presión constante alrededor de los 100 bares.



Figura 42: Prensa MECAMAQ



El modelo de la prensa utilizada es el MC50 y admite una presión máxima de 400 bares.

6. Pasados los 5 minutos que hay que mantener en la prensa. Se saca la pastilla del troquel con ayuda de un recipiente adecuado para ello. Si la pastilla ha salido blanca es porque la mezcla contiene agua, si la mezcla sale transparente es señal de que la mezcla no ha absorbido agua.
7. Una vez obtenidas las pastillas, es envuelven en papel de aluminio para que su composición no sufra cambios y se identifica cada una de ellas con su correspondiente etiqueta.



Figura 43: Pastillas de PMMA+KBr envueltas en papel de aluminio.

8. Por último se limpia el troquel y la piedra de Ágata con agua y acetona y se seca bien para la realización de la siguiente pastilla.

Este procedimiento se repetirá para la realización de todas las pastillas.



3.4 TÉCNICAS INSTRUMENTALES

El análisis de las distintas pastillas se realizó con un equipo de infrarrojo por transformada de Fourier de PERKIN ELMER más concretamente el modelo Spectrum GX, conectado a un ordenador y a un horno SPECAC con control de temperatura.



Figura 44: Spectrum GX de PELKIN ELMER.



Figura 45: Tubo cilíndrico del espectrofotómetro donde colocamos las pastillas a analizar.



Figura 46: Horno conectado al equipo de infrarrojos y capaz de realizar rampas de temperatura.

Para empezar a analizar las distintas pastillas en el equipo de infrarrojo hay que seguir los pasos indicados a continuación:

1. Sacamos el tubo cilíndrico del equipo infrarrojo, que se puede observar en la figura 57. Dicho tubo tiene una parte con rosca donde se fija una arandela de silicona en primer lugar, encima de ésta se coloca una arandela metálica y a continuación se coloca la pastilla de KBr, de modo que el agujero de las arandelas cubra toda la superficie de la pastilla. Posteriormente, se coloca por encima una segunda arandela metálica cuyo lado de contacto con la pastilla tiene una superficie rugosa para que la pastilla no se mueva y esto se realiza con sumo cuidado ya que la pastilla a estudiar se puede romper al mínimo contacto brusco.
2. Una vez colocado el tubo cilíndrico en el equipo de infrarrojo realizamos el background con la pastilla de KBr a temperatura ambiente. Se analiza primero el infrarrojo con las pastillas de KBr para saber lo que absorbe para posteriormente restarlo a la muestra de PMMA con KBr. La realización del background se llevará a cabo siempre antes del ensayo de las pastillas que contienen la mezcla PMMA y KBr. Para la realización de dicho background se ha utilizado el programa instalado en el ordenador del laboratorio SPECTRUM v2.00.

En primer lugar se inicializa el instrumento para poner todos los datos a cero para a continuación introducir los valores de los parámetros que nos van a indicar las características del barrido. Los valores de los parámetros son los siguientes.



Start: 4000 cm^{-1}
End: 400 cm^{-1}
Resolution: 4 cm^{-1}
Scans: 5
Interval: 1 cm^{-1}

En la siguiente figura se puede observar la pantalla del programa donde se introducen los parámetros que determinan el barrido del background (Scan Background).

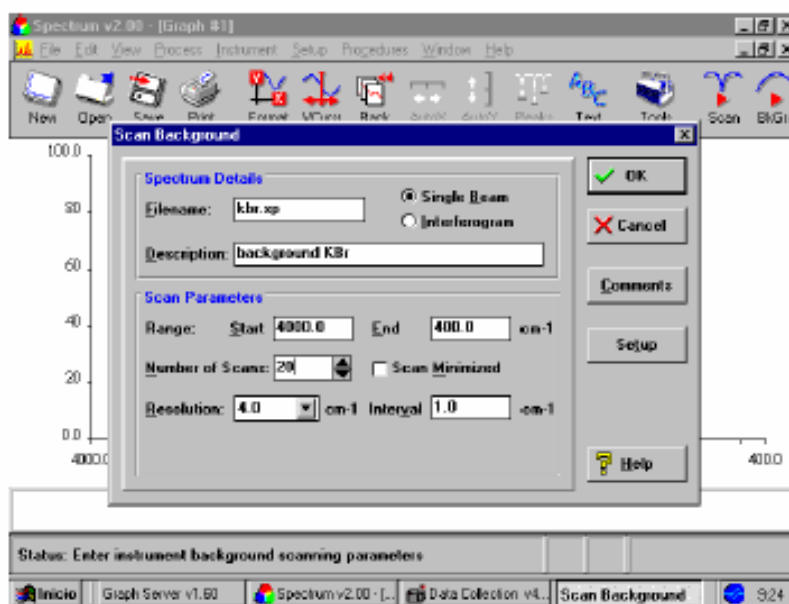


Figura 47: Ejemplo de pantalla del programa SPECTRUM v2.00 donde se introducen los datos del Scan Background. Scan Parameters: infrarrojo medio con rango 4000 cm^{-1} a 400 cm^{-1} , 20 barridos por escáner y resolución de 4 cm^{-1} .

- Finalizada la realización del background se quita del tubo cilíndrico la pastilla de KBr y se realizan los espectros de las muestras a estudiar de PMMA+ KBr para los distintos porcentajes de PMMA (0 %, 2 %, 4 %, 6 %, 10 % y 20 %). El proceso de colocación de esta nueva pastilla es el mismo empleado para la pastilla de bromuro potásico, incluyendo los parámetros de barrido (Scan Parameters). A continuación se muestra una imagen del programa en el cual se introducen los parámetros del barrido de la muestra (Scan Sample).



NANOCOMPOSITES DE SÍLICE Y POILMETILMETACRILATO. CARACTERIZACIÓN POR ESPECTROSCOPÍA INFRARROJA POR TRANSFORMADA DE FOURIER

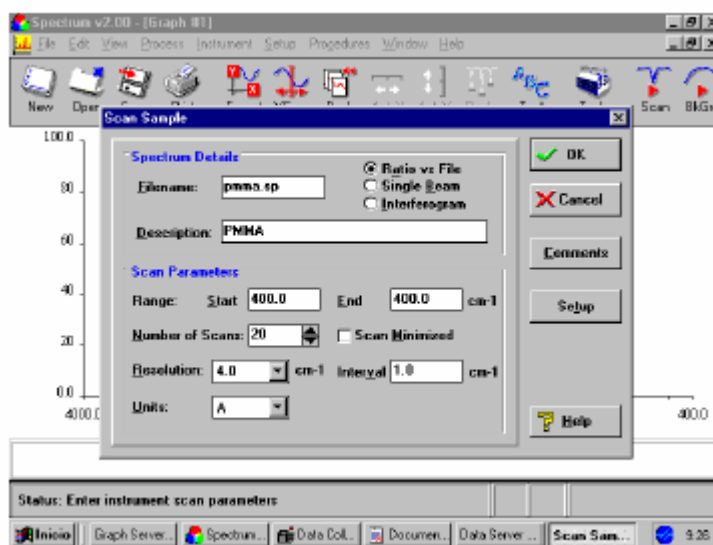


Figura 48: Ejemplo de pantalla del programa SPECTRUM v2.00 donde se introducen los datos del Scan Simple: infrarrojo medio con rango 4000 cm^{-1} a 400 cm^{-1} , 20 barridos por escáner y resolución de 4 cm^{-1} y unidades de Absorbancia (A).

Todos los espectros se van a guardar en formato `–sp.` que posteriormente cambiaremos a formato `–asc.` (formato ASCII) para poder trabajar con ellos en el programa ORIGIN.PRO 7.5.

Los espectros infrarrojos para todas las muestras se recogieron en función de la temperatura para estudiar el efecto de la cantidad de nanopartículas en la dinámica molecular del PMMA.

4. Antes de dar el ok para que el programa SPECTRUM v2.00 comience con la realización de los espectros, tenemos que haber configurado el horno que controla la temperatura de la muestra, es decir, poner los límites. Los datos introducidos son los siguientes.

Nombre controlador de temperatura: Specac

T^a mínima: 0°C

T^a máxima: 200°C

Velocidad máxima de calentamiento: $10^{\circ}/\text{min.}$



	Nombre:	T* mínima:	T* máxima:	Veloc. máx.:	Pto.:	Ti.:	Td.:	Lcb.:	Hcb.:	Eliminar:
1	Moulinex	0 °C	220 °C	20 °C/min	11	192	32	0	0	X
2	Neutilus	0 °C	1200 °C	5 °C/min	28	108	13	28	5	X
3	Lenton	0 °C	1600 °C	10 °C/min	25	639	106	0	0	X
4		0 °C	0 °C	0 °C/min	0	0	0	0	0	X
5		0 °C	0 °C	0 °C/min	0	0	0	0	0	X
6		0 °C	0 °C	0 °C/min	0	0	0	0	0	X

Aceptar Añadir

Figura 49: Pantalla de Añadir/Eliminar un horno.

- Después de configurar el controlador del horno se realiza la creación del perfil de temperaturas que debe seguir el horno en segmentos, definido por temperatura inicial, temperatura final y tiempo. Un perfil es una representación gráfica de la temperatura que se desea programar a un horno durante un período determinado de tiempo, donde el eje X representa el tiempo en minutos del tratamiento térmico y el eje Y la temperatura del horno en °C. Nuestro perfil se compone de dos segmentos, un primer con temperatura inicial de 40 °C, temperatura final de 150°C y un tiempo de 55 minutos con una pendiente de 2°/min y un segundo segmento con temperatura constante de 150°C durante un tiempo de 15 minutos.

A continuación se muestra un ejemplo de un perfil realizado con el programa de control para hornos industriales:

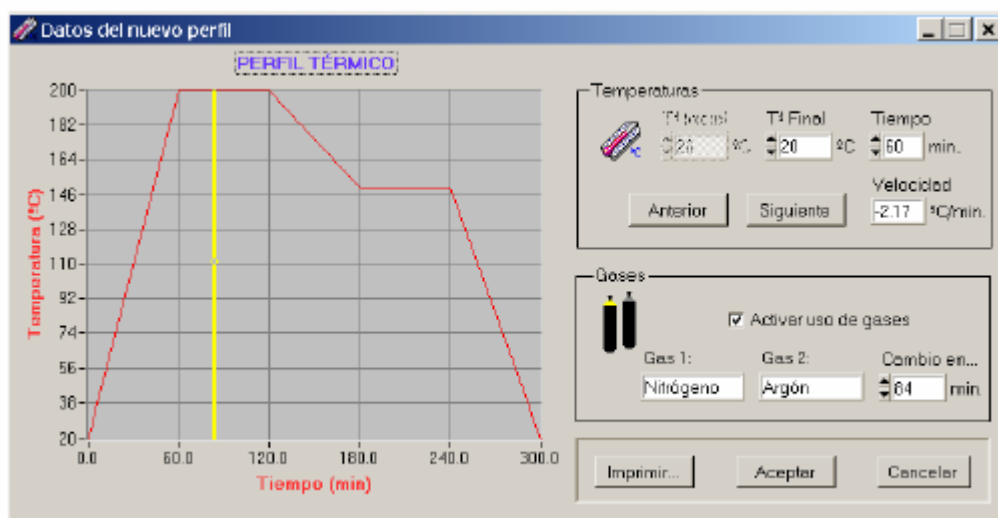


Figura 50: Datos de un perfil nuevo.

- Una vez creado el background de la pastilla de KBr, preparada la muestra de PMMA+ KBr para la realización de los espectros y creado el perfil de temperatura del horno se inicia la realización de los espectros de la muestra con el programa SPECTRUM v2.00 al mismo tiempo que se inicia el perfil de temperaturas creado. Es importante realizarlo al mismo tiempo para que los datos tengan validez y podamos obtener los espectros asociados a sus temperaturas correspondientes.

A continuación se muestra una información más detallada acerca del manual de usuario para la aplicación del control de hornos industriales.

3.5 CONTROL DE HORNOS INDUSTRIALES

Básicamente, la aplicación permitirá la introducción de perfiles térmicos en función de la velocidad ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$) o fijando la temperatura inicial y final y el tiempo, de esta forma, se elimina la limitación del número de rampas que tienen estos controladores. Además permitirá fijar el día y la hora de inicio del perfil, así como el número de veces que se desea realizar el perfil. En todo momento, la aplicación monitorizará la temperatura real del horno (medida del termopar) y la deseada (introducida en la aplicación), con la posibilidad de salvar las gráficas reales e ideales, así como numerosos datos estadísticos, para su posterior análisis con otras herramientas como *Matlab*, *Excel*... o para la reutilización de los perfiles térmicos.



Aprovechando la versatilidad del ordenador, la aplicación permitirá variar los parámetros del algoritmo de control para obtener la mejor respuesta temporal del horno en cada caso. La temperatura máxima del horno se fijará previamente al diseño del perfil y, como es obvio, dependerá del tipo de horno, siendo las máximas utilizadas en este departamento de 1200 °C y 1400 °C. La temperatura mínima es la ambiente, puesto que ninguno de los hornos dispone de sistema de enfriamiento.

3.5.1 Pantalla principal.

La pantalla principal de la aplicación *control de hornos industriales* está dividida en varias zonas:

- La **barra de menús**, desde la que se accede a todas las funciones.
- La **barra de herramientas**, en la que se encuentra unos iconos que permiten acceder a las funciones más habituales: cargar un perfil, crear un perfil, etc.
- Un **gráfico**, donde se muestra el perfil cargado por el usuario (en amarillo) al que se le va superponiendo el perfil real (en rojo). Sobre el gráfico aparece el nombre del perfil que se está “ejecutando” y a su derecha **datos adicionales** (Usuario, Comentarios y Fecha/Hora de inicio). Únicamente se puede visualizar el gráfico y los datos de un horno a la vez. Si hay varios perfiles “ejecutándose” simultáneamente, se puede cambiar entre cada uno de ellos con los **botones de selección**. Si se pulsa sobre un botón de selección, el gráfico y los datos cambiarán y aparecerán los del horno seleccionado.
- Una **fila de controladores**, donde se representa el frontal del controlador con la consigna (en la parte inferior) y la temperatura real (en la parte superior). Encima de cada controlador aparece el nombre del horno que además sirve de **botón de selección** y en su parte inferior el **estado** en que se encuentra.
- Un recuadro con las **opciones** disponibles en función del estado en que se encuentre el horno.



NANOCOMPOSITES DE SÍLICE Y POILMETILMETACRILATO. CARACTERIZACIÓN POR ESPECTROSCOPÍA INFRARROJA POR TRANSFORMADA DE FOURIER

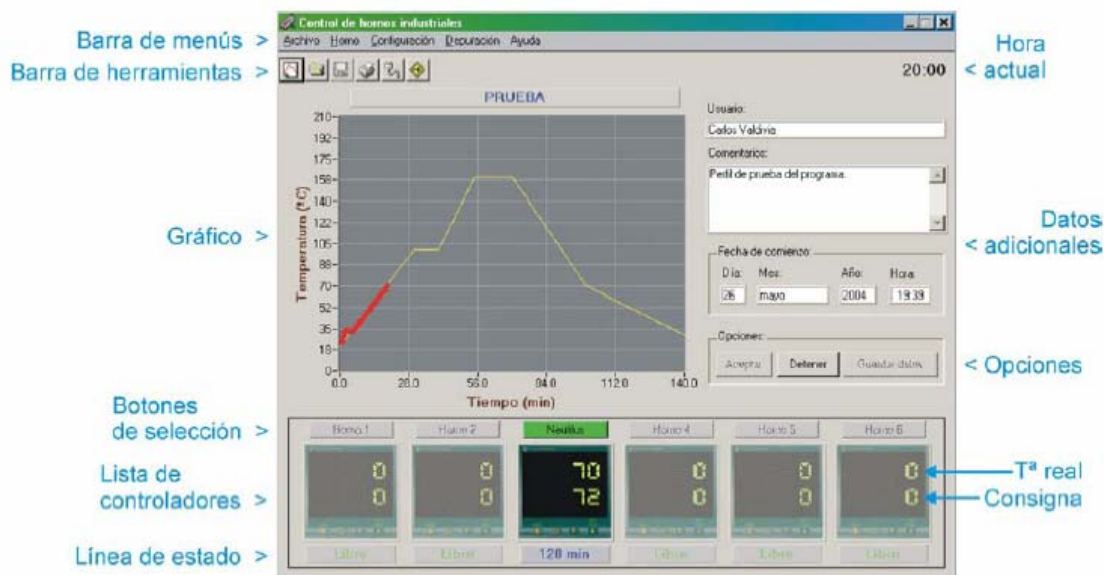




Figura 51: Pantalla principal.

La línea de estado indica la situación del horno correspondiente:

Espera	El horno está esperando la Fecha/Hora de inicio.
Calentando	El horno está elevando la temperatura hasta la de inicio.
120 min	El horno está realizando un perfil y le quedan XX minutos para terminar.
Fallo	Se ha producido un fallo y el perfil activo está detenido.
Pausado	El horno está pausado.
Libre	El horno está libre para aceptar un nuevo perfil.
Finalizado	Se ha finalizado correctamente la ejecución de un perfil.

En todo momento se puede imprimir el perfil actual, para ello, en la barra de menús hacer clic en **Archivo**, **Imprimir gráfico**, o bien pulsar **Ctrl+P** o bien hacer clic en  de la barra de herramientas...

Finalizada correctamente la ejecución de un perfil, los resultados pueden grabarse a disco, para ello, en la barra de menús hacer clic en **Archivo**, **Guardar datos**, o bien pulsar **Ctrl+G** o bien hacer clic en  de la barra de herramientas...



3.5.2 Perfiles

3.5.2.1 Definición

Un perfil es una representación gráfica de la temperatura que se desea programar a un horno durante un periodo determinado de tiempo, donde el eje X representa el tiempo en minutos del tratamiento térmico y el eje Y la temperatura del horno en °C.

Durante la creación del perfil se especifican las temperaturas que debe seguir el horno en segmentos, cada uno de los cuales, está definido por: temperatura inicial, temperatura final y tiempo. No hay límite en el número de segmentos que pueden introducirse en cada perfil. Un perfil contiene además información referente al uso de gases (nombre de los gases y el instante en el que se produce el cambio), siendo el uso de los gases opcional. Todos estos datos se graban en un fichero con extensión *.per*, el cual, incluye además una cabecera que contiene los siguientes campos:

- ✓ Nombre del perfil (50 caracteres máximo).
- Usuario (30 caracteres máximo).
- Comentarios (400 caracteres máximo).

3.5.2.2 Creación


Para crear un perfil, en la barra de menús hacer clic en **Archivo, Nuevo Perfil**, o bien pulsar **Ctrl+N** o bien hacer clic en  de la barra de herramientas...



Figura 52: Cabecera de un perfil nuevo.

Después de introducir los datos de cabecera, hacer clic en ...

A continuación se crean los segmentos de rampas o mesetas (representados como líneas rojas) introduciendo las correspondientes temperaturas y tiempos, añadiendo, si es necesario, el instante en el cual se realiza el cambio de gases (representado por una línea vertical amarilla)...

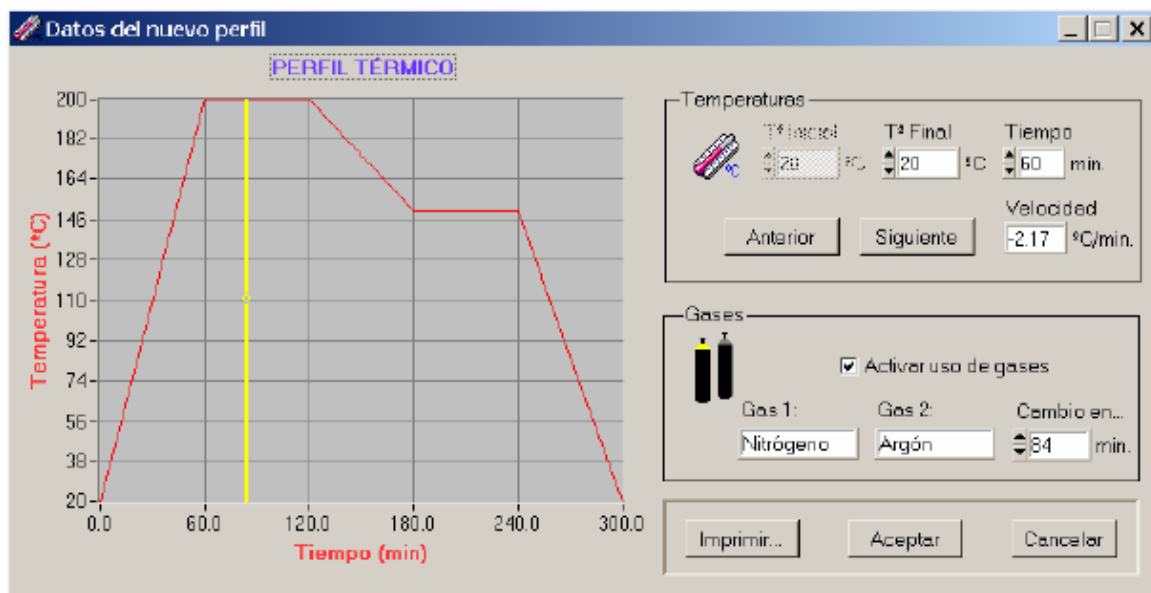


Figura 53: Datos de un perfil nuevo.



Para finalizar se graba a disco el perfil nuevo haciendo clic en

Aceptar

....

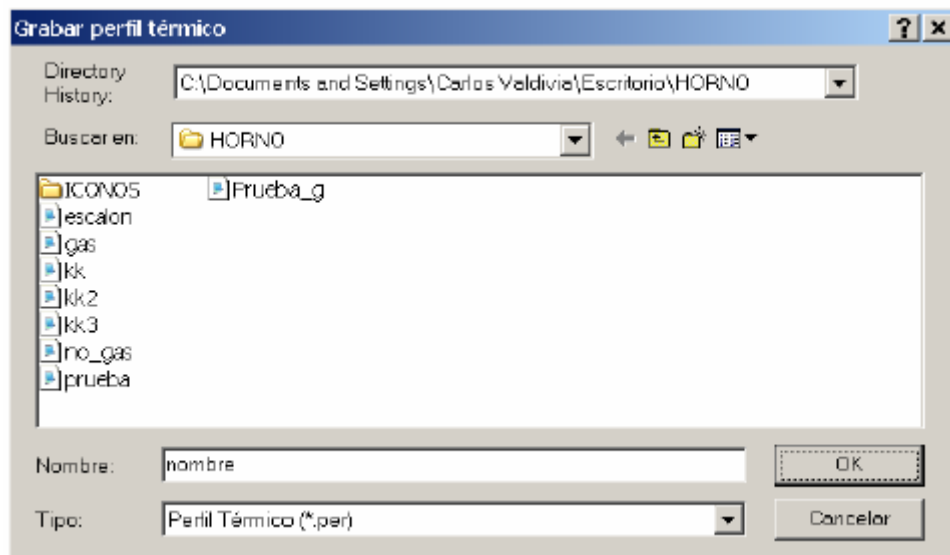


Figura 54: Salvar un perfil nuevo.

3.5.2.3 Edición

Para editar un perfil ya creado, en la barra de menús hacer clic en **Archivo**, **Editar Perfil** o bien pulsar **Ctrl+E**...

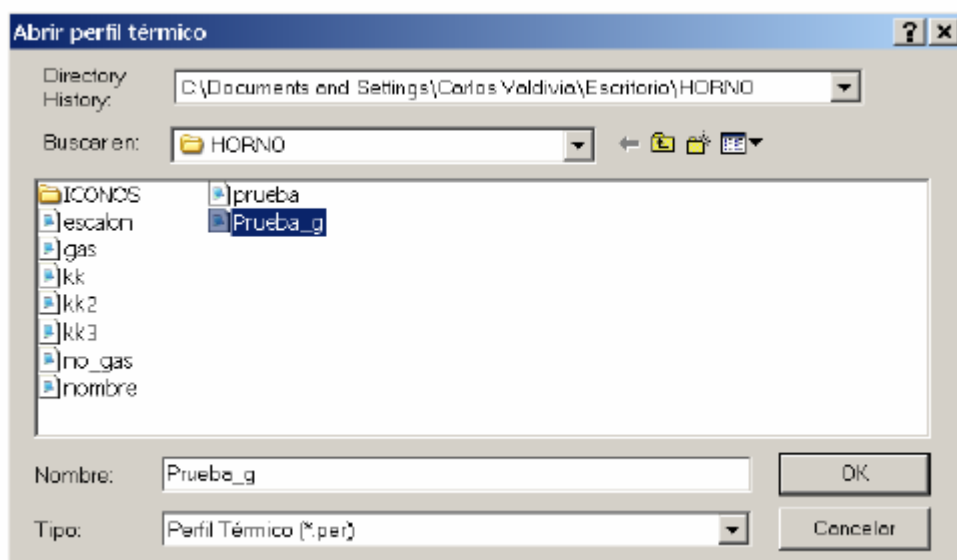





Figura 55: Abrir un perfil creado para modificarlo.




Para modificar el perfil, se puede:

Moverse por los diferentes segmentos usando las flechas  (el segmento activo es el de color azul).

Modificar en las cajas de texto la temperatura o tiempo del segmento activo. Para aceptar los nuevos datos hacer clic en el icono .

Insertar un nuevo segmento al final del perfil haciendo clic en el icono .

Borrar el segmento final haciendo clic en el icono .

Activar o desactivar el uso de gases y fijar el instante en que se producirá el cambio.

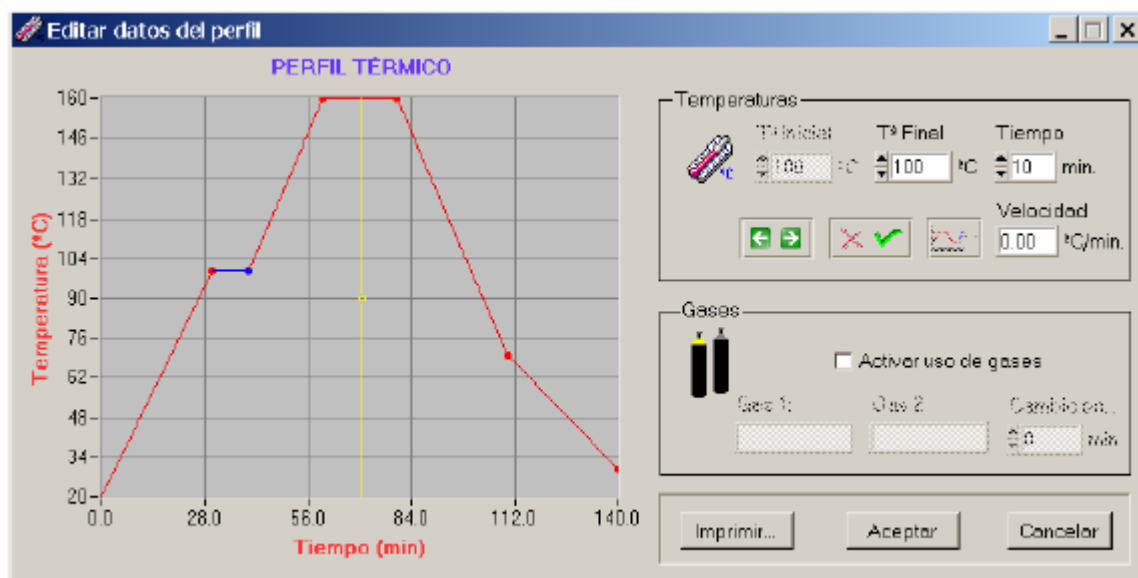
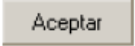


Figura 56: Pantalla de edición de un perfil ya creado.

Para finalizar se graba a disco el perfil modificado haciendo clic en ....

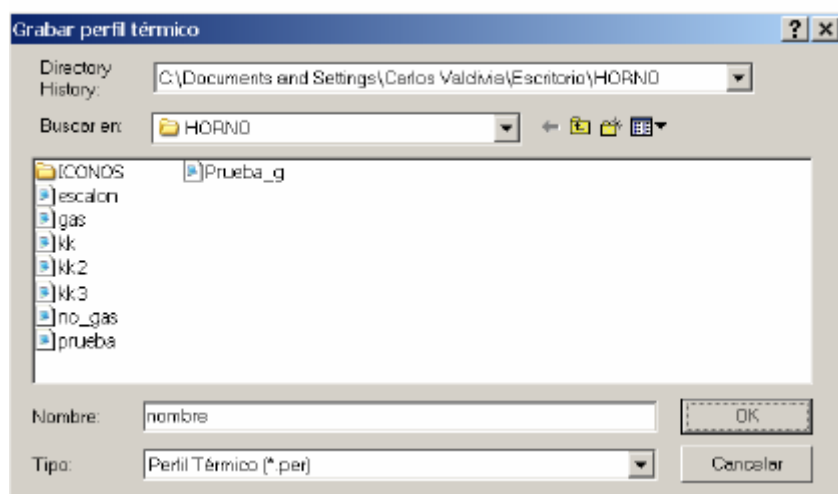


Figura 57: Salvar un perfil modificado.

3.5.2.4 Ejecución

Para ejecutar un perfil ya creado, en la barra de menús hacer clic en **Archivo**, **Abrir Perfil**, o bien pulsar **Ctrl+A**, o bien hacer clic en de la barra de herramientas... Esto abre una ventana como la de la Figura 9 que permite seleccionar el horno en el que se desea realizar el perfil...



Figura 58: Selección de un horno.



Seleccionar el perfil a generar...

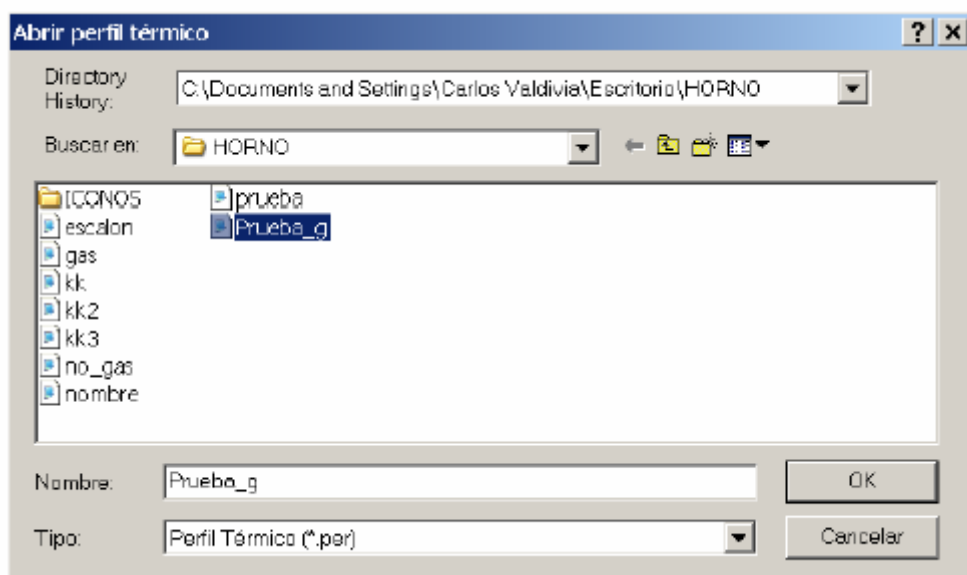


Figura 59: Selección de un perfil.

Seleccionar la fecha y la hora de inicio del perfil...

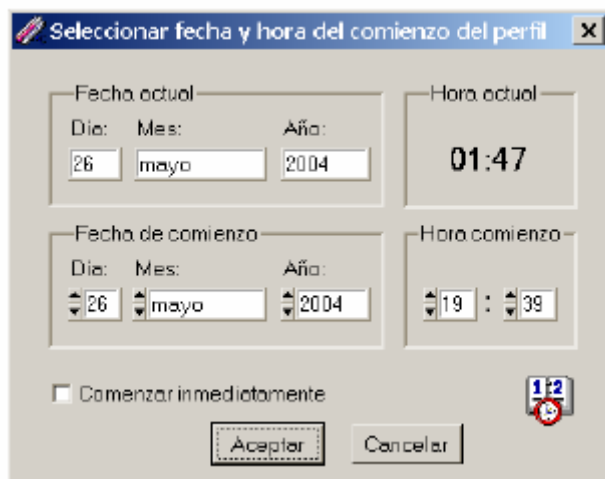


Figura 60: Fecha y hora de inicio de un perfil.



NANOCOMPOSITES DE SÍLICE Y POILMETILMETACRILATO. CARACTERIZACIÓN POR ESPECTROSCOPIA INFRARROJA POR TRANSFORMADA DE FOURIER

A partir de este momento si se ha seleccionado una Fecha/Hora de inicio distinta a la actual, el horno se pondrá en estado de espera hasta que llegue la Fecha/Hora de inicio. La línea de estado muestra **Espera**...

Una vez alcanzada la Fecha/Hora de inicio, el horno, comenzará a elevar la temperatura hasta llegar a la temperatura de inicio de perfil. La línea de estado muestra **Calentando**...

Alcanzada la temperatura de inicio del perfil, el ordenador empieza a seguir el perfil cargado enviando consignas al horno. El muestreo de datos de temperatura real en el horno también comienza en este instante. La línea de estado muestra el tiempo restante para la finalización del perfil **120 min**...

Si se produce un error de comunicación entre el horno y el ordenador, el perfil se detiene y la información acerca del error aparece en la “caja de texto de comentarios”. La línea de estado muestra **Fallo**...

Una vez finalizado el perfil sin fallos, la aplicación activa las opciones **Aceptar** y **Guardar datos**. Mediante la opción **Guardar datos** se salvan los datos generados a un fichero ASCII con extensión **.txt**. Con la opción **Aceptar**, el horno es liberado para poder ejecutar nuevamente otro perfil si se desea, mostrando en la línea de estado **Libre**... El fichero ASCII generado contiene la siguiente información:

Nombre del perfil.

Usuario.

Fecha y hora de comienzo.


Duración del perfil.

Gases utilizados e instante del cambio.

Una tabla con la temperatura programada y real en cada instante.

El perfil activo puede detenerse manualmente en cualquier momento pulsando en **Detener** del recuadro de opciones.

La aplicación permite ejecutar hasta 6 perfiles simultáneamente aunque, únicamente se puede visualizar el gráfico y los datos de un horno a la vez. Si hay varios perfiles ejecutándose simultáneamente, se puede cambiar entre cada uno de ellos con los **botones de selección**. Si se pulsa sobre un **botón de selección**, el gráfico y los datos cambiarán y aparecerán los del horno seleccionado.

Para imprimir el perfil actual, en la barra de menús hacer clic en **Archivo**, **Imprimir gráfico**, o bien pulsar **Ctrl+P** o bien hacer clic en  de la barra de herramientas.

3.5.3 Hornos.

3.5.3.1 Añadir/Eliminar:


Para Añadir/Eliminar un horno, en la barra de menús hacer clic en **Horno**, **Añadir/Eliminar...**



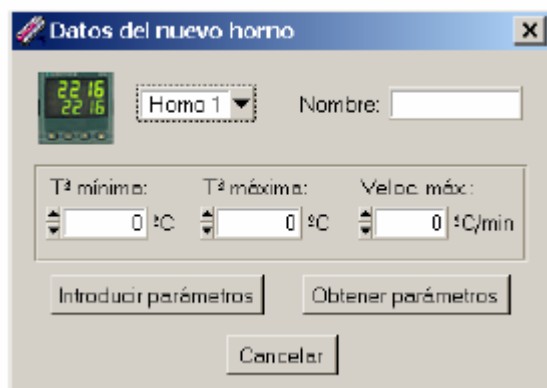
	Nombre:	Tª mínima:	Tª máxima:	Veloc. máx:	Pb:	Ti:	Td:	Lcb:	Hcb:	Eliminar:
1	Moulinex	0 °C	220 °C	20 °C/min	11	192	32	0	0	✗
2	Nautilus	0 °C	1200 °C	5 °C/min	28	108	13	28	5	✗
3	Lenton	0 °C	1600 °C	10 °C/min	25	639	106	0	0	✗
4		0 °C	0 °C	0 °C/min	0	0	0	0	0	✗
5		0 °C	0 °C	0 °C/min	0	0	0	0	0	✗
6		0 °C	0 °C	0 °C/min	0	0	0	0	0	✗

Buttons: Aceptar, Añadir, Eliminar

Figura 61: Pantalla de Añadir/Eliminar un horno.

Para eliminar un horno se pulsa sobre el icono ...

Para añadir un horno nuevo se pulsa el botón **Añadir...**



Nombre:

Tª mínima: 0 °C

Tª máxima: 0 °C

Veloc. máx: 0 °C/min

Buttons: Introducir parámetros, Obtener parámetros, Cancelar

Figura 62: Añadir un horno.



Se selecciona un número de horno libre (debe coincidir con el configurado en el controlador) y se rellenan las cajas de texto con los nuevos datos:

Nombre: Nombre que identifica al horno y que aparecerá en el botón de selección.

T^a mínima: Configura la temperatura de mantenimiento del horno. Algunas resistencias sinterizadas se deterioran (oxidan) si bajan de cierta temperatura.

T^a máxima: Configura la temperatura máxima que puede alcanzar el horno.

Veloc. Máx.: Configura la velocidad máxima de calentamiento en grados/min. recomendada por el fabricante.

Una vez introducidos los nuevos datos se deben configurar los parámetros de control. Estos parámetros se pueden introducir de forma manual u obtener de forma automática. Mediante el botón **Introducir parámetros** se abre la ventana de la Figura 14 que permite introducir manualmente los parámetros de control...



Figura 63: Configuración manual.

... o de forma automática mediante el botón **Obtener parámetros**. Seleccionando esta última opción, el controlador del horno generará 1 o más “escalones” de temperatura (el proceso puede durar desde unos minutos a varias horas) y después -basándose en la respuesta del horno- calculará los parámetros óptimos para el funcionamiento del mismo, enviando posteriormente dichos parámetros a la aplicación.

3.5.3.2 Editar:

Para modificar los parámetros de un horno ya configurado, en la barra de menús hacer clic en **Horno, Editar...**



NANOCOMPOSITES DE SÍLICE Y POILMETILMETACRILATO. CARACTERIZACIÓN POR ESPECTROSCOPÍA INFRARROJA POR TRANSFORMADA DE FOURIER

	Nombre:	T² mínima:	T² máxima:	Veloc. máx.:	Pb:	Ti:	Td:	Lcb:	Hcb:		
1	Moulinex	0 °C	220 °C	20 °C/min	11	192	32	0	0	Enviar	Recibir
2	Neutilus	0 °C	1200 °C	5 °C/min	28	108	13	28	5	Enviar	Recibir
3	Lenton	0 °C	1600 °C	10 °C/min	25	639	106	0	0	Enviar	Recibir
4		0 °C	0 °C	0 °C/min	0	0	0	0	0	Enviar	Recibir
5		0 °C	0 °C	0 °C/min	0	0	0	0	0	Enviar	Recibir
6		0 °C	0 °C	0 °C/min	0	0	0	0	0	Enviar	Recibir

Aceptar Cancelar

Figura 64: Editar un horno.

Se rellenan las cajas de texto con los nuevos datos y se pulsa **Aceptar**, mostrando la aplicación un mensaje de confirmación...

Pulsando el botón **Enviar** se envían los parámetros de control modificados al controlador del horno y, pulsando el botón **Recibir** se obtienen los parámetros de control actuales del controlador del horno...

Al pulsar **Enviar** o **Recibir**, únicamente los parámetros de control son transmitidos. Para enviar los parámetros de control al horno se solicita una clave: SEC seguido del número de horno; por ejemplo, la clave para modificar los parámetros del horno 1 es SEC1.

3.5.3.3 Parámetros de Control:

Para que un controlador pueda estabilizar la temperatura en el interior de cualquier horno, éste tiene que “conocer” el comportamiento del horno, el cual, dependerá de muchos factores: el tipo de horno, la potencia de las resistencias, el aislamiento, la inercia térmica, etc. Todos estos parámetros físicos del horno pueden simplificarse matemáticamente a 5 variables, que son las que se pueden ver en la ventana de edición de hornos.

La modificación manual y posterior envío de parámetros hacia un horno únicamente debe realizarla personal especializado...

...ya que puede producir efectos indeseados e incluso peligrosos para la integridad del horno: fuertes oscilaciones de temperatura, imposibilidad de estabilizar la temperatura, no alcanzar nunca la temperatura, etc.



BIBLIOGRAFÍA

1. PFC Carlos Valdivia Miranda. “Aplicación para el control de Hornos Industriales”. PFC realizado para el departamento de Ciencia e Ingeniería de Materiales e Ingeniería Química de la Universidad Carlos III de Madrid.
2. PFC Luís Alberto Miguel Jiménez: “Efecto de la molienda mecánica de alta energía en la estructura molecular y conformación interfacial del PMMA en materiales nanocompuestos sílice/PMMA.



3.6 LA MOLIENDA MECÁNICA DE ALTA ENERGÍA

En la actualidad, hay un gran interés en que exista una adecuada dispersión entre las nanopartículas de distintos tipos de materiales (SiO_2 , TiO_2 , ...) con polímeros para obtener finalmente nuevos materiales que puedan exhibir propiedades únicas. Por esta razón, se han probado muchos métodos para conseguir una buena dispersión de nanopartículas en una matriz polimérica, como por ejemplo: i) modificación química superficial de las nanopartículas; ii) modificación química del polímero matriz generando grupos funcionales diversos; iii) polimerización “in-situ”, dispersando las nanopartículas en un monómero y después polimerizando la mezcla; iv) creación de nanopartículas dentro de la propia matriz polimérica por métodos convencionales de sol-gel. Sin embargo, principalmente cuando las partículas tienen diámetros por debajo de los 50 nm, es difícil obtener mezclas homogéneas si la cantidad de relleno supera el 5% en peso o los polímeros que se utilizan tienen una viscosidad elevada en estado fundido. Por este motivo es necesario nuevos métodos que permitan alcanzar estos requisitos en términos de dispersión. Los métodos denominados en estado sólido como la molienda mecánica de alta energía (High Energy Ball Milling HEBM) podrían ser una buena alternativa no sólo debido a sus resultados en términos de dispersión de nanopartículas, sino también desde el punto de vista de sus ventajas económicas.

La molienda mecánica de alta energía (HEBM) es una técnica no convencional utilizada a menudo para la síntesis y procesamiento de materiales inorgánicos. Generalmente, mediante un equipo de molienda se consigue realizar una transferencia de energía desde el útil de molienda (generalmente unas bolas de un material muy duro) al polvo molido. Durante la molienda, las partículas de polvo se rompen, se producen superficies bien definidas y se promueve la difusión atómica y una mezcla a fondo. Como consecuencia de la acción prolongada de la molienda y cuando la transferencia de energía durante los golpes es suficiente como para superar la barrera de activación, pueden ocurrir reacciones químicas. Recientemente se ha probado que la HEBM en materiales poliméricos puede ayudar a obtener materiales con nuevas características que difícilmente se podrían obtener con otros procesos convencionales. Aunque la acción mecánica puede tener efectos de deterioro en los polímeros sólidos mediante la escisión de cadenas y oxidación de la muestra, la HEBM se puede utilizar con éxito para obtener mezclas de polímeros con propiedades mecánicas mejoradas.



4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN



En este capítulo se muestran todos los resultados obtenidos en el proyecto mediante gráficas obtenidas con el programa OriginPro 7.5. Básicamente el estudio consistirá en realizar un análisis exhaustivo de espectros infrarrojos de las muestras preparadas estudiando el efecto de: i) la temperatura; ii) la presencia de nanopartículas y iii) la cantidad de éstas, en las bandas de absorción infrarroja del polimetilmetacrilato. Para ello, se realizará una asignación de bandas del polimetilmetacrilato para posteriormente definir distintos parámetros extraídos de los espectros IR que sufran cambios en función de los factores mencionados anteriormente y nos permitan estudiar finalmente la dinámica macromolecular del PMMA en los materiales nanocompuestos.

4.1 ASIGNACIÓN DE BANDAS

En la figura 65, se muestran los espectros FTIR obtenidos para distintas temperaturas de la muestra de PMMA con un 2% de nanopartículas de sílice ($4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$). En el resto de las gráficas no representaremos todo el intervalo del infrarrojo medio, solamente a partir de 2200 cm^{-1} pues para nuestro estudio, los picos de interés son los de la banda de absorción asociada al grupo éster que están situados a 1270 y 1242 cm^{-1} respectivamente. Por otro lado en la región de altas energías (en torno a 3500 cm^{-1}) el valor de la absorbancia presenta muchas subidas y bajadas en un corto espacio de número de ondas. Este es un efecto típico en la mayoría de las medidas experimentales que se han realizado y se dice que el espectro presenta “ruido” en la señal dificultando por tanto la tarea de análisis de dicha región espectral. Otro hecho a tener en cuenta en esta figura es que no se ha hecho la línea base para ver la diferencia de una gráfica con y sin línea base. En el resto de figuras se presentan datos obtenidos a partir de espectros para los que sí se ha realizado una línea base.

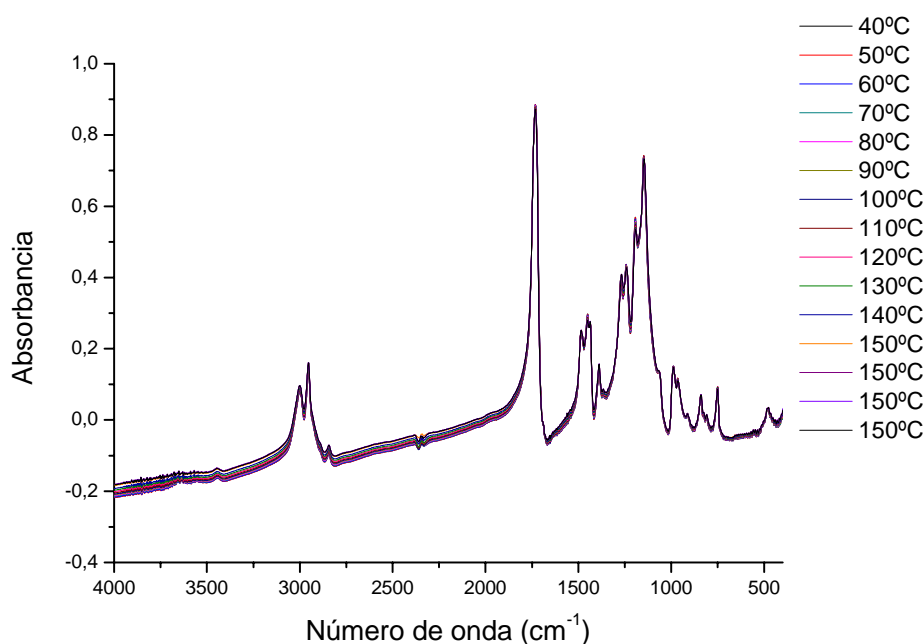


Figura 65: Espectros del PMMA con un 2% de nanopartículas de sílice a lo largo de todo el infrarrojo medio.

Se pueden identificar claramente en todos los espectros unos picos de absorbancia comunes a todas las temperaturas, el de mayor valor de absorbancia situado a unos 1735 cm^{-1} y una serie de picos sucesivos que van desde 1500 a 750 cm^{-1} en los que destacan los situados a 1270 y 1242 cm^{-1} que corresponden a las absorciones asociadas al grupo éster sobre las que nos centraremos. A continuación se incluye en la tabla 9 las bandas contenidas en los espectros del polimetilmetacrilato.

Número de onda (cm^{-1})	Deformación
1732	Vibración de tensión del C=O
1467	Deformación del CH_2 y CH_3
1400	Deformación asimétrica del C-H
1375	Deformación simétrica del CH_3
1235 ; 1173	Vibración de tensión del C-O
1069 ; 960	Vibración del enlace C-C de alcano
730	Deformación simétrica del C-H alifático

Tabla 9: Bandas contenidas en los espectros del polimetilmetacrilato ⁽¹⁾.



Aunque todavía con diferencias muy ligeras en la interpretación final, ha habido muchos autores que hicieron sus asignaciones particulares para las bandas de absorción del espectro infrarrojo de PMMA. En particular, por lo general se acepta que el rango entre 1050 cm^{-1} y 1300 cm^{-1} hay al menos cuatro picos de absorción asociados con el grupo ester para el polimetilmetacrilato sindiotáctico, s-PMMA, que realmente surge de interacciones específicas. Las diferentes posibilidades de posiciones rotacionales (conformaciones de PMMA) del grupo ester parecen someterse a diferentes fuerzas constantes por lo que las variaciones de los picos deberían ser relacionadas con las diferentes conformaciones de PMMA. En la Tabla 10 se recoge la asignación de Nagai⁽¹⁾ para las bandas de absorción del s-PMMA observadas en el intervalo (1050 cm^{-1} - 1300 cm^{-1}).

Pico	Frecuencia (cm^{-1})	Asignación de Nagai
ν_1	1268	Banda C-C-O acoplada con C-O
ν_2	1238	
ν_3	1192	Tensión acoplada con deformación interna de C-H
ν_4	1148	
ν_5	1060	Zigzag plano en la base de los átomos de carbón

Tabla 10: Picos de absorción para s-PMMA (1050 cm^{-1} a 1300 cm^{-1})⁽¹⁾

4.1.1 Absorbancia en función del número de onda

A continuación se muestran las figuras a partir de la cuales se van a obtener los resultados de los capítulos 4.2 y 4.3. En ellas se representan las regiones de los espectros que se han elegido para realizar los estudios presentados en este proyecto fin de carrera

Las Figuras 66 y 67 mostrarán dicha representación para los diferentes porcentajes de nanopartículas de sílice para las temperaturas inicial y final de nuestro intervalo de temperaturas.

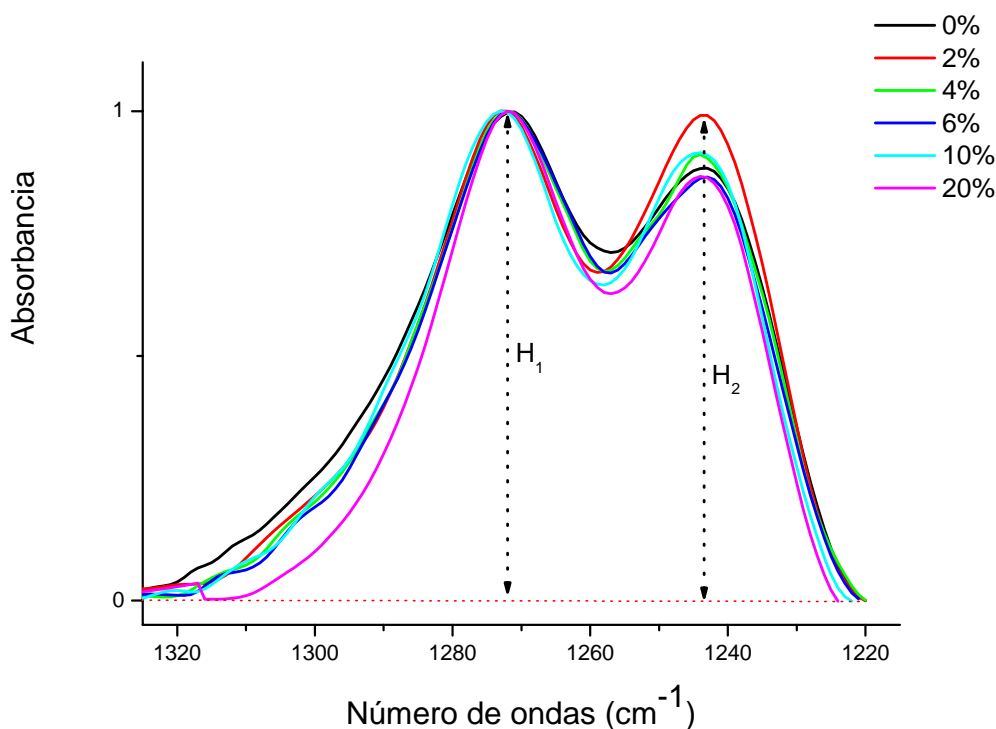


Figura 66: Representación de la absorción en función del número de onda para una temperatura de 40° C.

La Figura 66 recoge en un solo gráfico las bandas de éster de todas las muestras analizadas a 40° C, temperatura inicial del rango de temperaturas utilizado para el estudio de los espectros en este proyecto, de todos los casos de PMMA con distintas concentraciones de nanopartículas de sílice.

Estos espectros tienen su punto inicial y final del número de onda en 1320 y 1220 cm^{-1} respectivamente (banda de éster) y son comunes para observar como influye en el polímero la cantidad de nanopartículas en la muestra. Así cada espectro está representado con un color distinto para expresar mejor esa influencia. El color negro para el PMMA sin nanopartículas, el color rojo para el PMMA con un 2% de nanopartículas de sílice, verde para un PMMA- 4% de nanopartículas de sílice, azul para un 6% de nanopartículas de sílice y azul cyan y magenta para el polimetilmetacrilato con un 10 y un 20% de nanopartículas de sílice respectivamente.

Por lo tanto, del análisis de la banda de éster normalizada se puede observar como en la primera cresta (1270 cm^{-1}) tiene todos los valores con la misma absorbancia. En el mínimo situado a unos 1255 cm^{-1} los valores de absorbancia siguen el orden decreciente mostrado en la leyenda siendo para un 0% el de mayor valor de absorbancia y el de menor para un 20%. Sin embargo, en la segunda cresta o pico (1242 cm^{-1}) los valores de absorbancia son menores que en el primer pico, exceptuando para un 2% de nanopartículas de sílice y no siguen ningún tipo de orden.

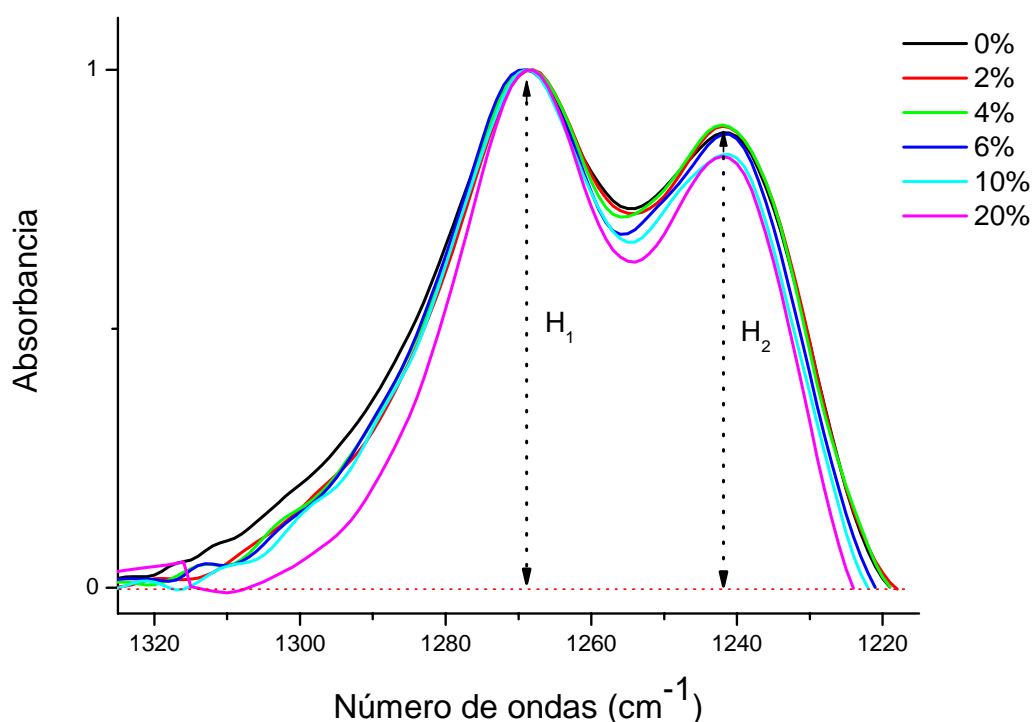


Figura 67: Representación de la absorbancia en función del número de onda para una temperatura de 150° C.

La Figura 67 permite ver las absorbancias normalizadas de la banda de éster de los espectros a 150°C de temperatura de la muestra PMMA-sílice con diferentes porcentajes de nanopartículas de sílice.

En este gráfico, el primero de los picos de la banda tiene unos valores superiores al segundo. Como en el caso anterior, en la primera cresta (1270 cm^{-1}), el va de la absorbancia es el mismo para todas las muestras y el mínimo sigue el orden decreciente mostrado en la leyenda siendo el 0% el de mayor absorbancia y el 20% el de menor. También se puede observar un pequeño desplazamiento hacia la derecha del mínimo según aumenta el porcentaje.

En la segunda cresta (1242 cm^{-1}), los valores de absorbancia son menores que en la primera, siendo el más pequeño el de mayor concentración y el mayor valor para el 0%. Dichos valores de absorbancia en el segundo pico para el 0, 2 y 4% son prácticamente idénticos.

Desde la Figura 68 hasta la Figura 91 se mostraran representaciones de la absorbancia en función del número de onda para las concentraciones del 0, 2, 4, 6,10 y 20 % de nanopartículas de sílice, con un total de cuatro gráficas para cada una de dichas concentraciones. La primera de las gráficas representará la evolución de la absorbancia en función del número de onda para todo el intervalo de temperaturas, la segunda gráfica será igual pero representando solamente la temperatura inicial y final.



En la tercera gráfica se representará la banda de éster para todo el intervalo de temperatura, mientras que la última gráfica solo aparecerán las temperaturas inicial y final.

4.1.1.1 PMMA con un 0 % de nanopartículas de sílice.

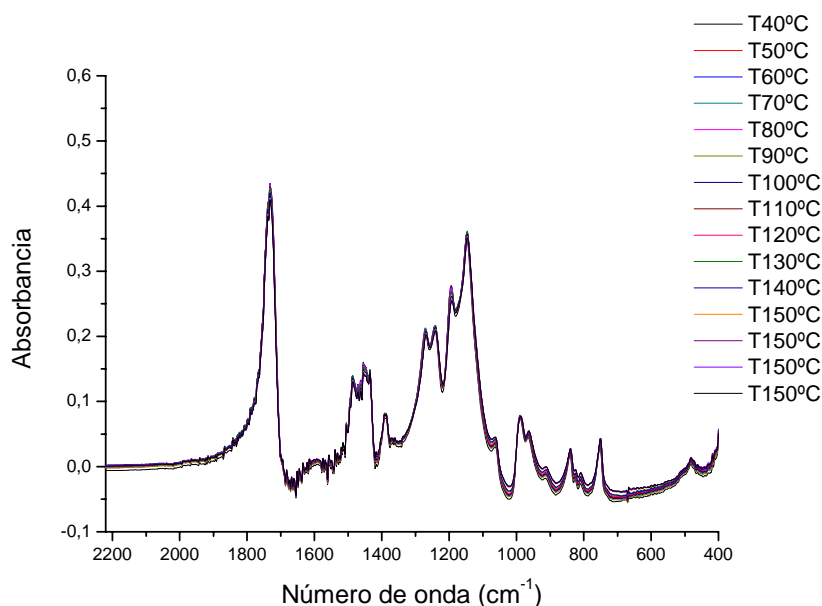


Figura 68: Espectros obtenidos de la muestra PMMA Puro.

En la Figura 68, se reflejan los espectros de una parte del infrarrojo medio que comprende el intervalo de números de onda de 2500 a 400 cm^{-1} obtenidos mediante la técnica de FTIR de la muestra de polimetilmetacrilato con un 0 % de nanopartículas de sílice. Se obtiene un espectro completo y continuo de cada temperatura a la que estuvo sometida la muestra como se observa en la leyenda de esta figura.

Se puede identificar en todos los espectros unos picos de absorbancia comunes a todas las temperaturas, uno en torno a los 1800 cm^{-1} y sucesivos picos que van desde 1500 hasta 700 cm^{-1} entre los que destacan los picos a 1270 y 1242 cm^{-1} de la banda de éster que analizaremos con más detenimiento para cada una de las concentraciones.

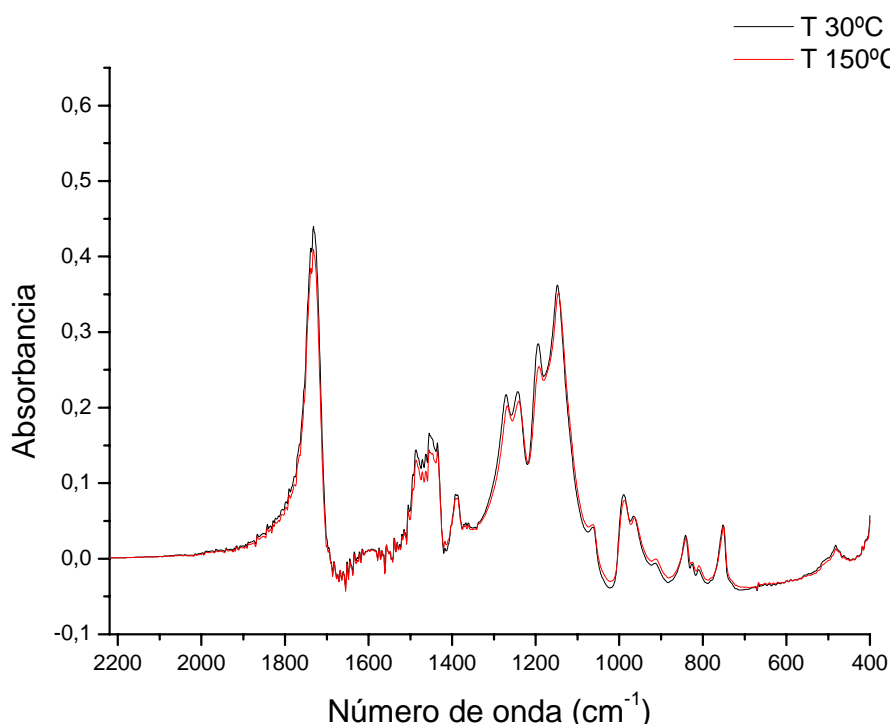


Figura 69: Espectros obtenidos de la muestra PMMA Puro a 40 y 150° C.

Para ver con mejor claridad el efecto de la temperatura en la absorbancia, se ha realizado una gráfica en la Figura 69 en la que representamos solamente las temperaturas inicial y final de nuestro intervalo de temperaturas. Con una línea de color negro se representa la primera línea de temperatura, correspondiente a 40° C, y en color rojo se representa la última línea de temperatura del espectro, la de 150° C. Comparando los valores de absorbancia de las dos líneas, se ve como la correspondiente a la de mayor temperatura es de menor valor que la inicial (línea negra) en la mayor parte del número de onda, salvo en el intervalo 950-680 cm^{-1} .

Esta disminución de la temperatura con la absorbancia puede ser debida a la pérdida de agua como consecuencia de la elevación de la temperatura de la muestra en el horno.

Un estudio completo de todas las bandas del espectro del polimetil metacrilato, llevaría asociado un tiempo de estudio muy elevado. Por tanto, se seleccionó una banda entre todo el espectro como objeto de análisis. La banda seleccionada fue la banda de éster, y para su representación elegimos el intervalo de número de onda entre 1320-1220 cm^{-1} . En dicho intervalo siempre se van a observar unos picos a 1270 y 1242 cm^{-1} y un mínimo a unos 1255 cm^{-1} que van a variar con la temperatura.

Estos dos picos ν_1 (1270 cm^{-1}) y ν_2 (1242 cm^{-1}) estarían asociados exclusivamente con la conformación trans y cis del grupo éster respectivamente.



La gráfica de la Figura 70 ha sido obtenida después de considerar una línea base de corrección desde 1217 hasta 1326 cm^{-1} y normalizando al máximo del pico de máxima absorbancia quedando la absorbancia comprendida entre los valores 0 y 1.

En esta figura cabe destacar la evolución que sufre la absorbancia en el segundo pico con la temperatura. Primeramente, la absorbancia va disminuyendo su valor a medida que aumenta la temperatura hasta 80°C para posteriormente alcanzar un máximo a la temperatura de 130° C. Una vez alcanzada esta temperatura la absorbancia vuelve nuevamente a disminuir con la temperatura hasta la temperatura final de 150° C

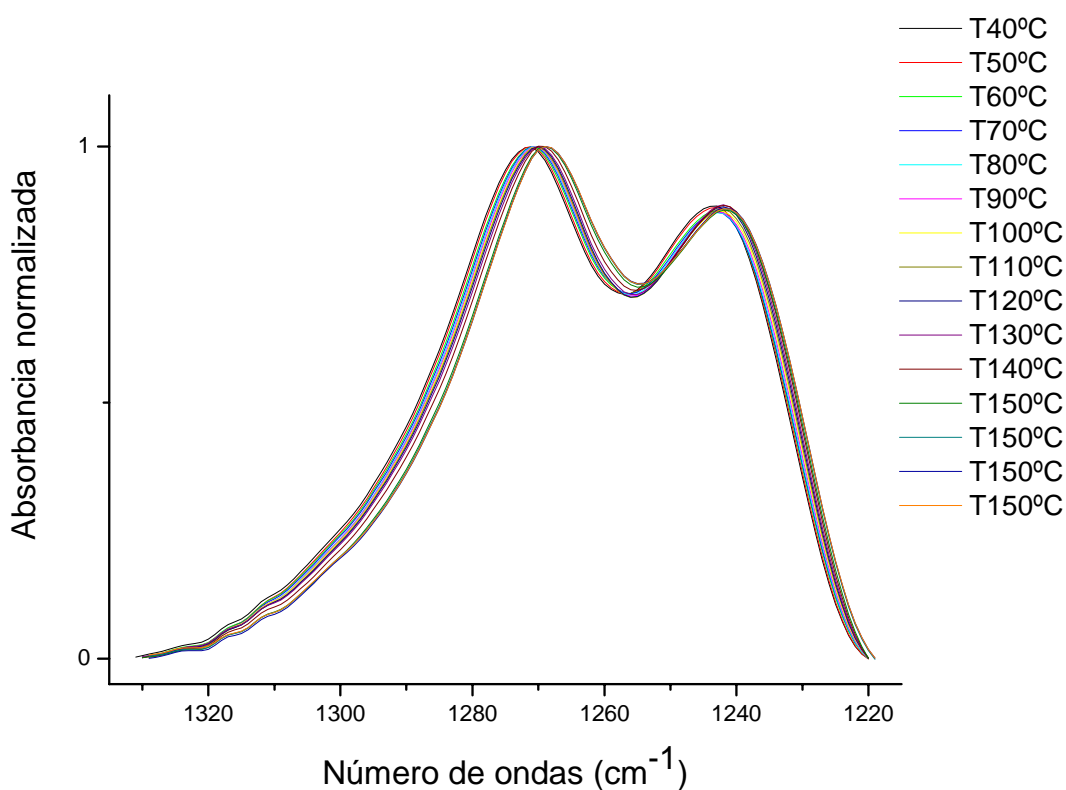


Figura 70: Banda de éster seleccionada del espectro de la muestra PMMA puro.

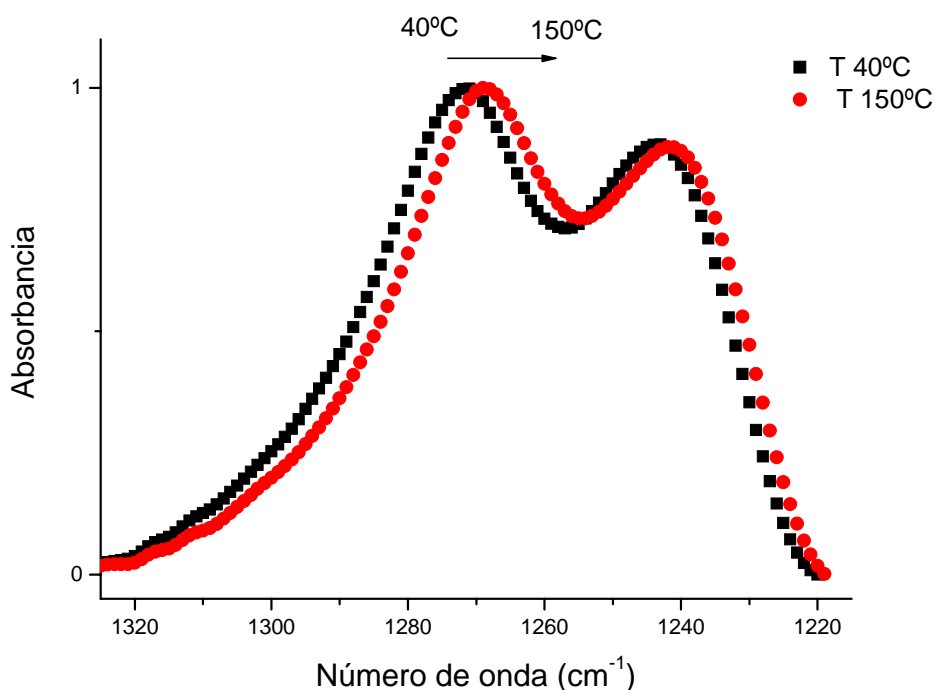


Figura 71: Evolución de la banda de éster seleccionada del espectro PMMA puro con las temperaturas a 40 y 150° C.

La Figura 71 es la misma representación que la gráfica anterior con la salvedad de que se muestra solamente el espectro de la banda de éster con las temperaturas inicial y final de nuestro intervalo de temperaturas, para así poder estudiar mejor la evolución de la absorbancia con en función del número de onda. En todos los casos la temperatura inicial (40° C) se representa en color negro y la temperatura final (150° C) en color rojo.

En esta figura se puede observar claramente el desplazamiento hacia la derecha que se produce en los picos de la banda, más fuertemente reflejado en el primer pico, el correspondiente a 1270 cm^{-1} , que en el segundo. En el primer y segundo pico los valores de absorbancia para ambas temperaturas son prácticamente los mismos.

4.1.1.2 PMMA con un 2 % de nanopartículas de sílice.

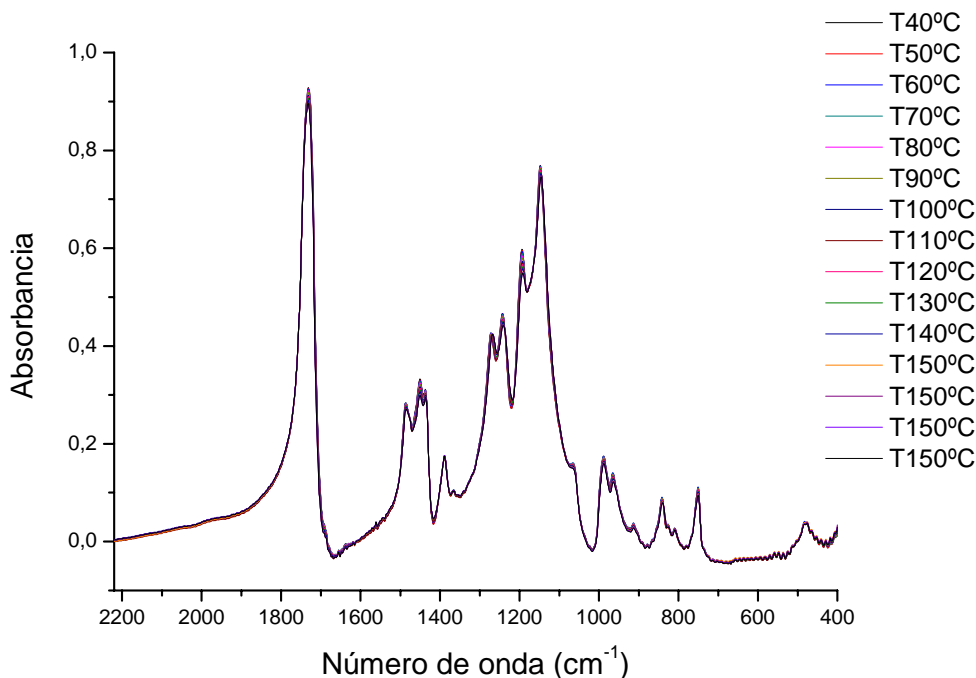


Figura 72: Espectros obtenidos de la muestra PMMA con un 2% de nanopartículas de sílice.

En esta figura se representa, al igual que en la Figura 68, la absorbancia en función del número de onda para todo el intervalo de temperaturas a estudio, es decir, desde 40° C hasta 150° C cada 10° C para luego mantenerse constante a 150° C.

Se pueden observar claramente unos picos de absorbancia comunes a todos los espectros y en particular a 1270 y 1242 cm^{-1} que son los que en nuestro proyecto van a ser objeto de estudio y representan los picos de la banda de éster seleccionada.

Al representar solamente los espectros para las temperaturas inicial y final de nuestro intervalo de temperaturas, como se muestra a continuación en la Figura 73, se puede comprobar la pérdida de agua como consecuencia de la elevación de temperatura de la muestra en el horno Specac en el que se encontraba introducida la muestra y conectado al equipo infrarrojo. Comparando los valores de absorbancia de las dos líneas, se ve como la línea correspondiente a la mayor temperatura es de menor valor que la inicial. El criterio seguido, para no confundirnos, es el mismo que el descrito para la misma gráfica pero con un 0% de nanopartículas de sílice, es decir, para 40° C línea de color negro y para la última línea de temperatura del espectro, la de 150° C de color rojo.

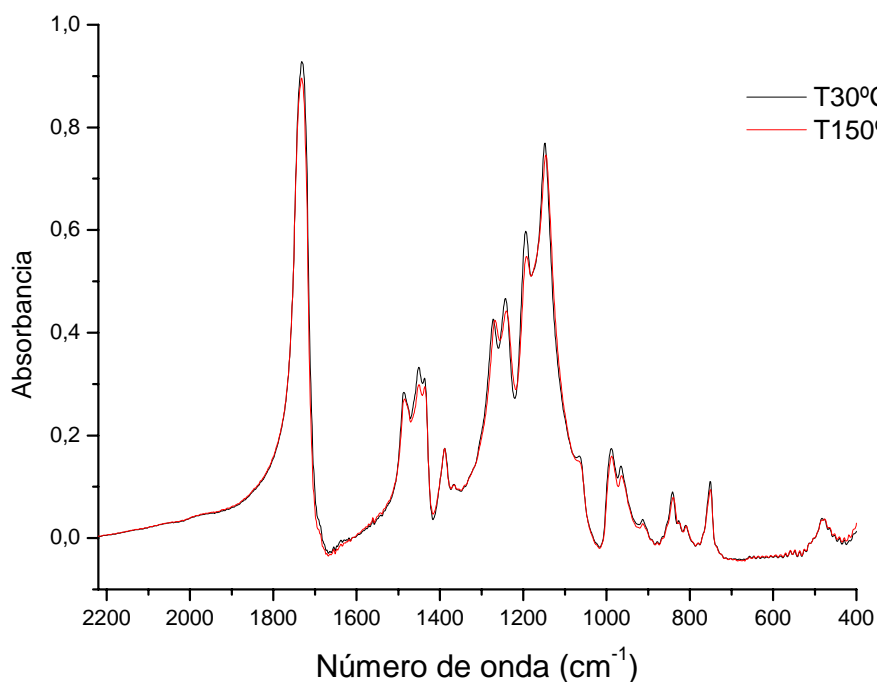


Figura 73: Espectros obtenidos de la muestra PMMA con un 2% de nanopartículas de sílice.

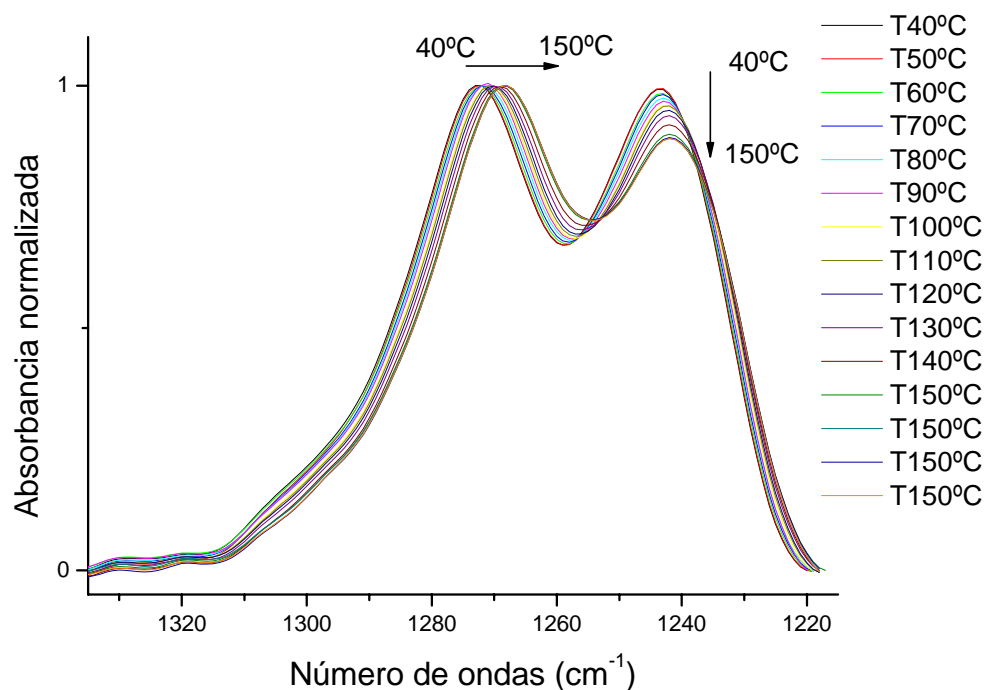


Figura 74: Banda de éster seleccionada del espectro de la muestra PMMA con un 2% de nanopartículas de sílice.

Al quedarnos con la banda de estudio, la banda de éster representada en la Figura 74, se observa que siempre tiene la misma forma: dos crestas (o picos) a 1270 cm^{-1} y 1242 cm^{-1} y un valle en medio. El intervalo de número de onda también corresponde al de $1330\text{--}1220\text{ cm}^{-1}$. En esta figura también podemos observar como disminuye la absorbancia con el aumento de temperatura. Cabe destacar en esta figura como en los dos picos se alcanza prácticamente el mismo valor de absorbancia máxima y como en el segundo pico, la evolución de la absorbancia en función del número de onda con la temperatura se produce de tal manera que sigue el orden de temperaturas descrito en la leyenda, disminuyendo el valor de la absorbancia a medida que aumentamos la temperatura, adquiriendo un valor máximo para la temperatura de 40°C y un valor mínimo para 150°C .

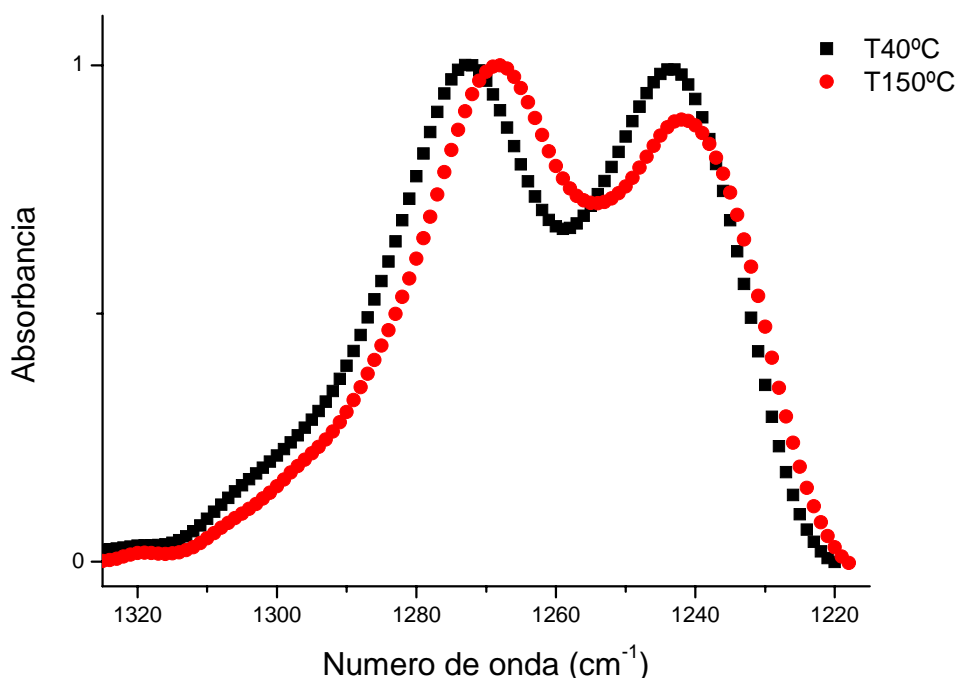


Figura 75: Evolución de la banda de éster seleccionada del espectro PMMA con un 2% de nanopartículas de sílice con las temperaturas a 40 y 150°C .

A la temperatura inicial de 40°C , la banda de éster estudiada presenta casi los mismos valores de absorbancia en los dos picos o crestas. Cuando aumentamos la temperatura de la muestra hasta 150°C , el pico situado a mayor número de ondas, presenta aproximadamente el mismo valor de absorbancia que para 40°C pero sin embargo, sufre un desplazamiento fuerte hacia números de onda menores. En cambio, para el pico de 1242 cm^{-1} hay un ligero desplazamiento hacia la derecha comparado con el espectro a 40°C pero el valor de absorbancia que presenta a 150°C es bastante menor que a la temperatura inicial.

4.1.1.3 PMMA con un 4 % de nanopartículas de sílice.

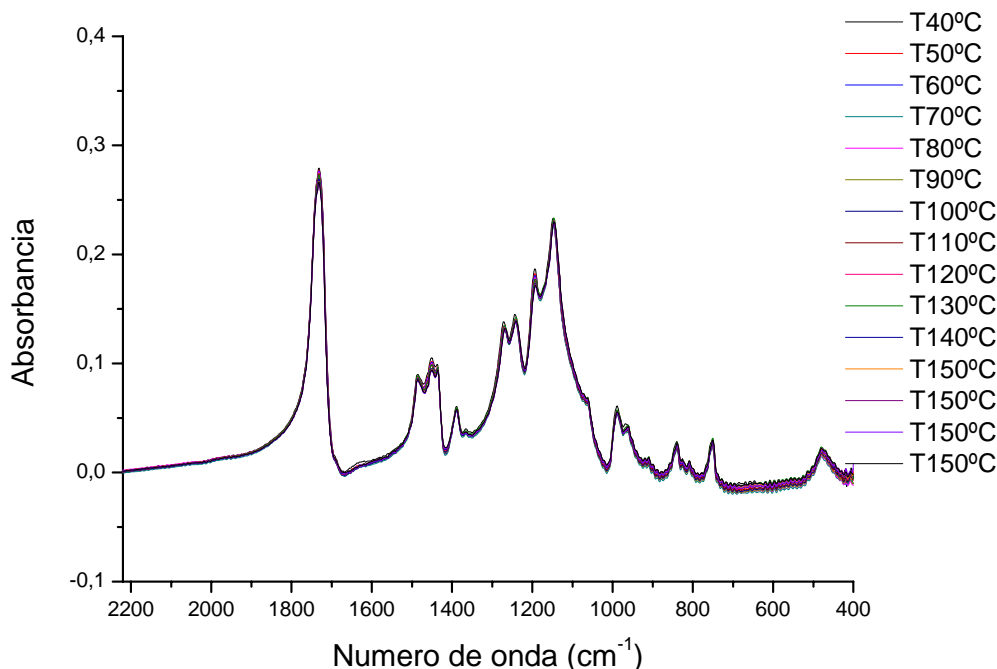


Figura 76: Espectros obtenidos de la muestra PMMA con un 4% de nanopartículas de sílice.

En la Figura 76 en la que representamos la evolución de la absorbancia con respecto al número de onda a distintas temperaturas para un 4 % de nanopartículas de sílice en la muestra PMMA- sílice, se vuelve a observar una serie de picos a lo largo de la zona del infrarrojo medio que comprende el intervalo de números de onda de 2500 a 400 cm^{-1} . Cabe destacar que la mayor absorbancia se obtiene para unos 1800 cm^{-1} y analizaremos con más detalle, en las Figuras 78 y 79, haciendo un “zoom” sobre los dos picos situados a 1270 y 1240 cm^{-1} correspondientes a la banda de éster.

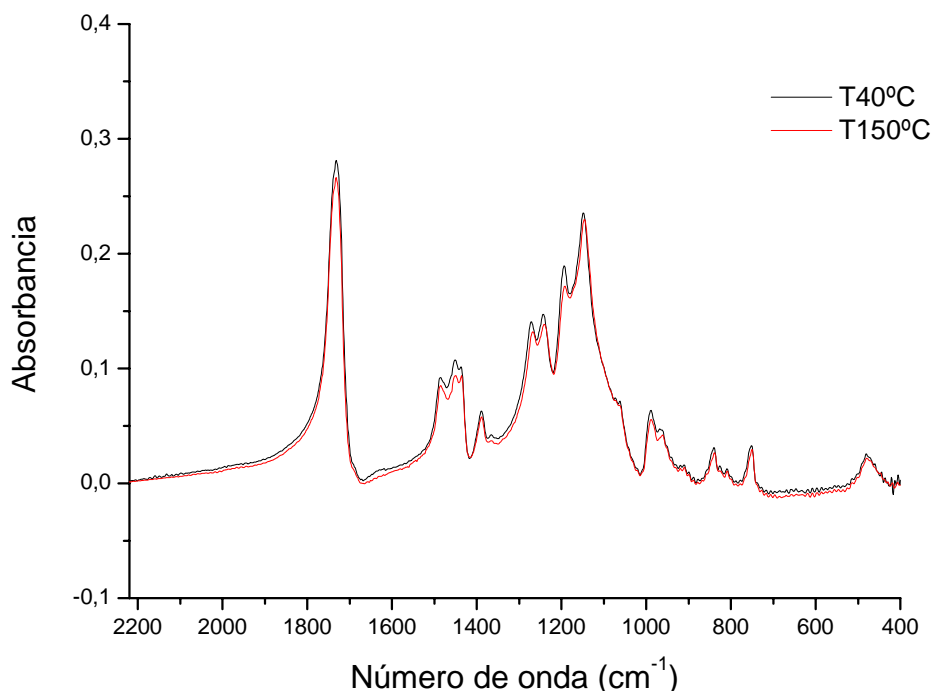


Figura 77: Espectros obtenidos de la muestra PMMA con un 4% de nanopartículas de sílice a 40 y 150° C.

En esta figura, en la que solo representamos los espectros para las temperaturas de 40 y 150° C, inicial y final respectivamente de nuestro intervalo de temperaturas, observamos como a lo largo de todo el intervalo de número de ondas, para la temperatura final, en color rojo, el valor de la absorbancia es menor que para 150° C debido a la pérdida de agua como consecuencia de la elevación de la temperatura.

Señalar que en esta caso, para el 4 % de nanopartículas de sílice en todo el intervalo el valor de la absorbancia para 150° C es menor que para 40° C y no es ningún caso mayor como ocurría para la pastilla del 0% de nanopartículas de sílice en la muestra.

En la Figura 78 si realizamos un “zoom” sobre la banda de éster ($1330\text{--}1220\text{ cm}^{-1}$) de los espectros de PMMA con un 4% de nanopartículas de sílice, observamos dos aspectos fundamentales:

En primer lugar, al igual que para el caso del 0%, los valores de la absorbancia del segundo pico situado a 1242 cm^{-1} son menores que el primero y en el primer pico los valores de absorbancia son los mismos para el rango de temperaturas mostrado en la leyenda de la gráfica.



En segundo lugar, en el pico situado a 1242 cm^{-1} hay una evolución de la absorbancia diferente con respecto a la temperatura. Hay una disminución de la absorbancia hasta la temperatura de 80°C , luego vuelve a aumentar el valor hasta la temperatura de 130°C para posteriormente disminuir la absorbancia hasta la temperatura de 150°C .

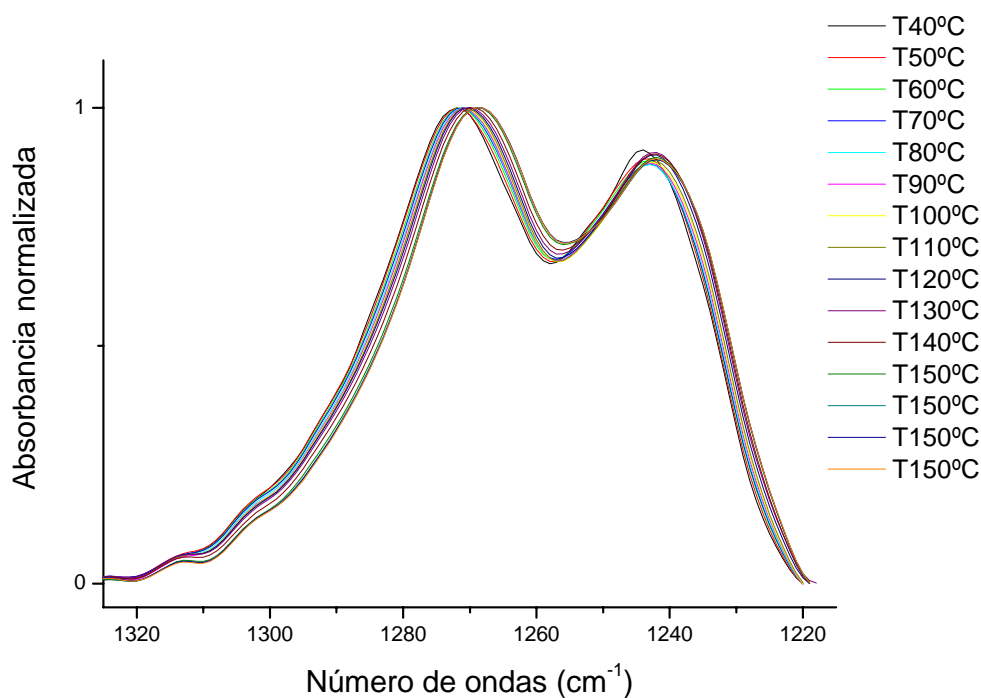


Figura 78: Banda de éster seleccionada del espectro de la muestra PMMA con un 4% de nanopartículas de sílice.

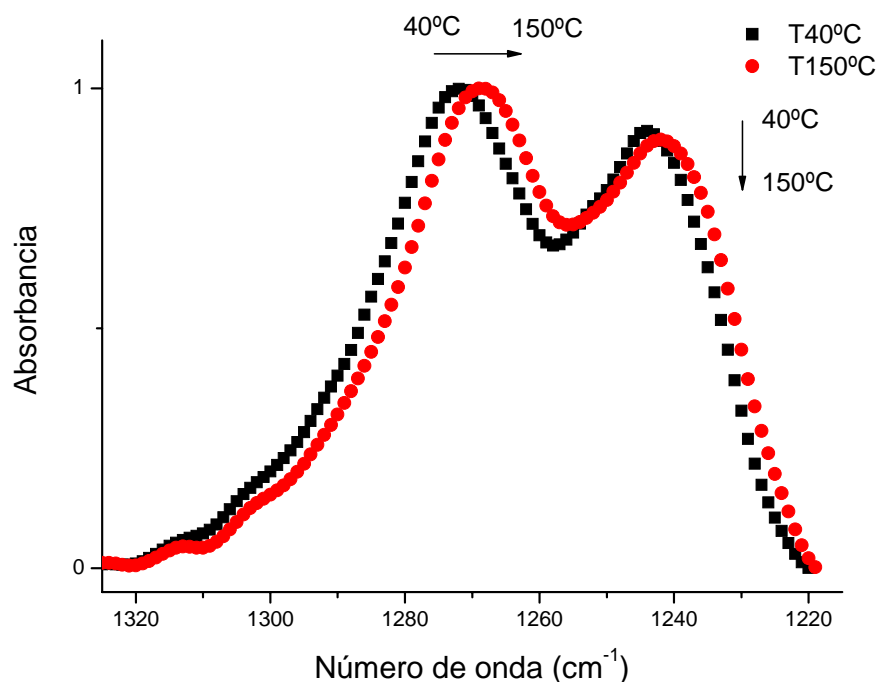


Figura 79: Evolución de la banda de éster seleccionada del espectro PMMA con un 4 % de nanopartículas de sílice con las temperaturas a 40 y 150° C.

En la Figura 79, se puede observar como al elevar la temperatura, las bandas sufren un desplazamiento en los dos picos hacia números de onda inferiores. Este desplazamiento hacia la derecha es más pronunciado en el primer pico, en el cual, los valores de absorbancia máximos para ambas temperaturas coinciden, mientras que en el segundo pico se observa una ligera disminución de la absorbancia a medida que subimos la temperatura. Por último señalar que los valores máximos de absorbancia a 1242 cm^{-1} (segundo pico) son para ambas temperaturas menores que para el primer pico.

4.1.1.4 PMMA con un 6 % de nanopartículas de sílice.

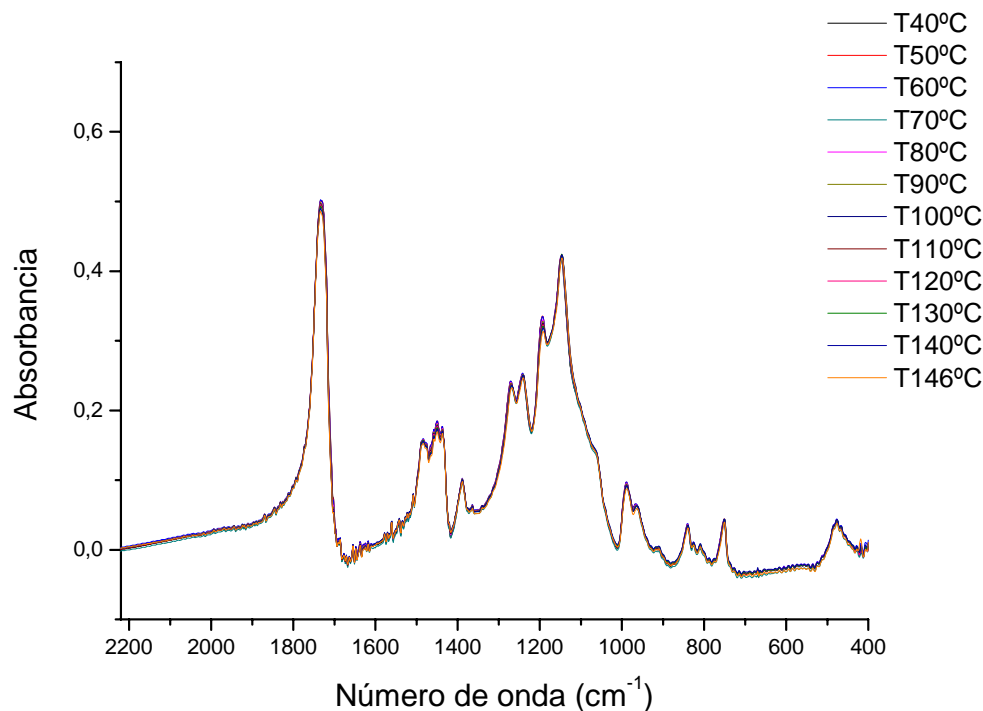


Figura 80: Espectros obtenidos de la muestra PMMA con un 6% de nanopartículas de sílice.

Al representar la absorbancia de una muestra PMMA con un 6% de nanopartículas de sílice en función del número de onda, vemos como la forma que describen los espectros para las distintas temperaturas sigue la misma tendencia que para el resto de muestras descritas hasta ahora. Como en los casos anteriores, se ha representado sólo la parte del infrarrojo medio que nos interesaba con un intervalo de números de onda de 2200 a 400 cm^{-1} . También se ha creado una línea base en el cero de absorbancia para una mejor visualización de los espectros.

Por tanto, se puede identificar en todos los espectros unos picos de absorbancia comunes a todas las temperaturas y que van desde los 1800 hasta los 460 cm^{-1} .

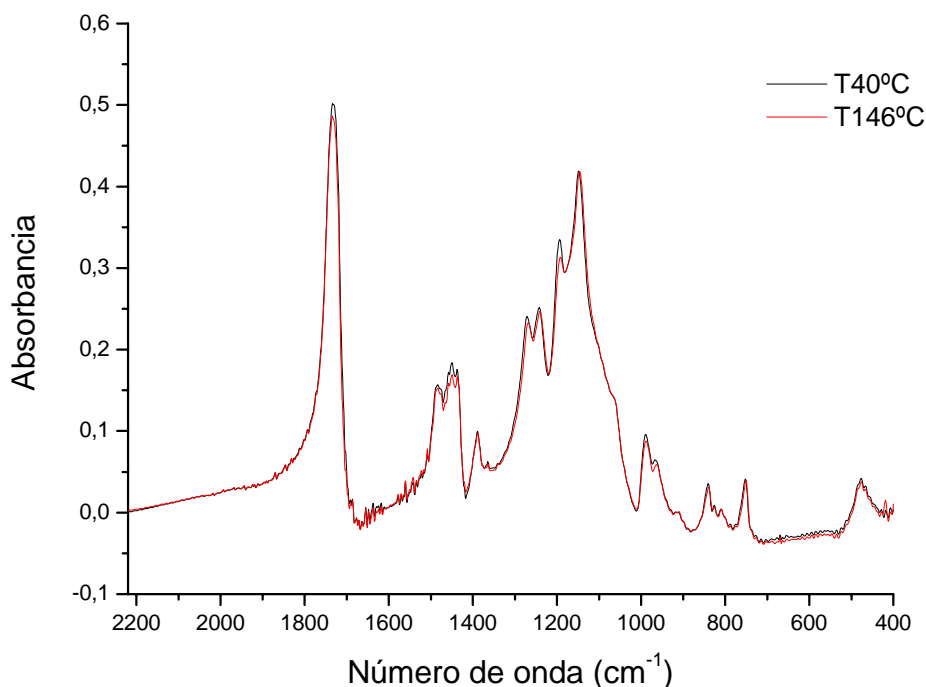


Figura 81: Espectros obtenidos de la muestra PMMA con un 6 % de nanopartículas de sílice a 40 y 150° C.

En la Figura 81 representamos solamente los espectros correspondientes a las temperaturas inicial y final de nuestro intervalo, es decir, 40 y 150° C respectivamente, se puede identificar como al aumentar la temperatura, la absorbancia disminuye a lo largo de todo el intervalo del número de onda. Esta disminución es debida, como ya hemos comentado en anteriores gráficas, a una pérdida de agua como consecuencia de la elevación de la temperatura de la muestra en el horno Specac.

Los colores utilizados para la representación de los espectros son los mismos que en gráficas anteriores para seguir el mismo criterio de representación. El color negro para la temperatura de 40° C y rojo para la temperatura final de nuestro intervalo de temperaturas.

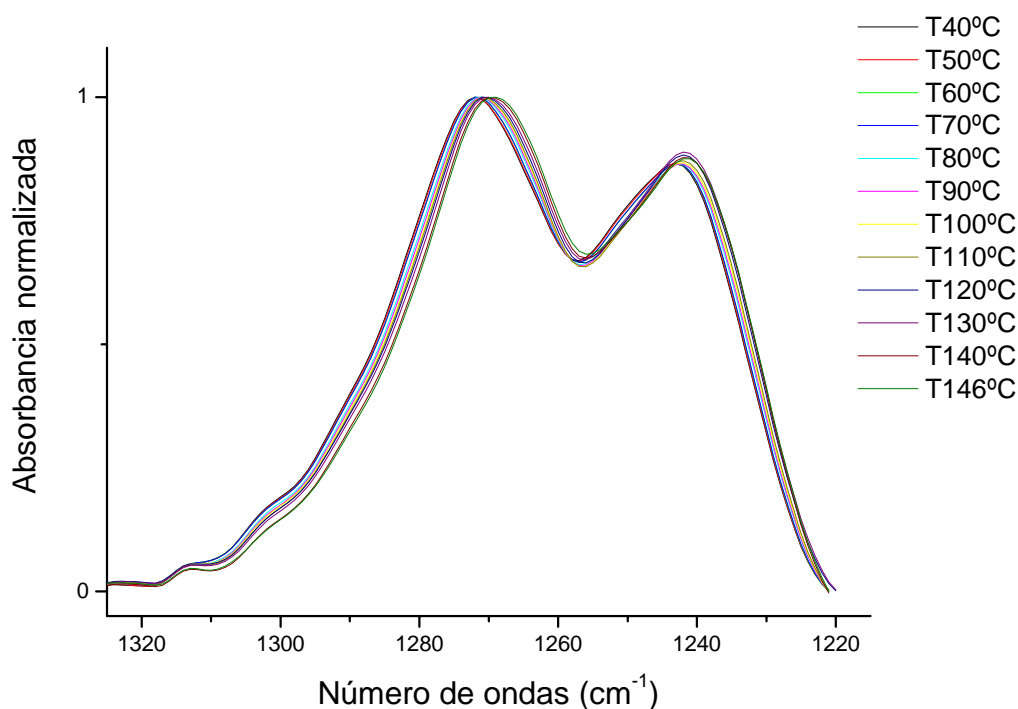


Figura 82: Banda de éster seleccionada del espectro de la muestra PMMA con un 6 % de nanopartículas de sílice.

En la Figura 82 cabe destacar que el número de espectros representados son menores debido a que el espectro se paró a una temperatura de 150° C pero sin haber llegado al final de nuestro perfil de temperaturas ya que no se llegaron a poder obtener los datos del perfil de temperaturas constantes a 150° C.

Seleccionando el intervalo del número de número de onda donde se encuentra la banda de éster, se siguen observando los dos picos o crestas a 1270 y 1242 cm^{-1} y un valle o mínimo situado a unos 1260 cm^{-1} aproximadamente. El segundo pico tiene una menor absorbancia que el primero y señalar que a 1242 cm^{-1} la evolución de la absorbancia con la temperatura es diferente a los casos anteriores ya que dicha absorbancia normalizada aumenta a medida que elevamos la temperatura.

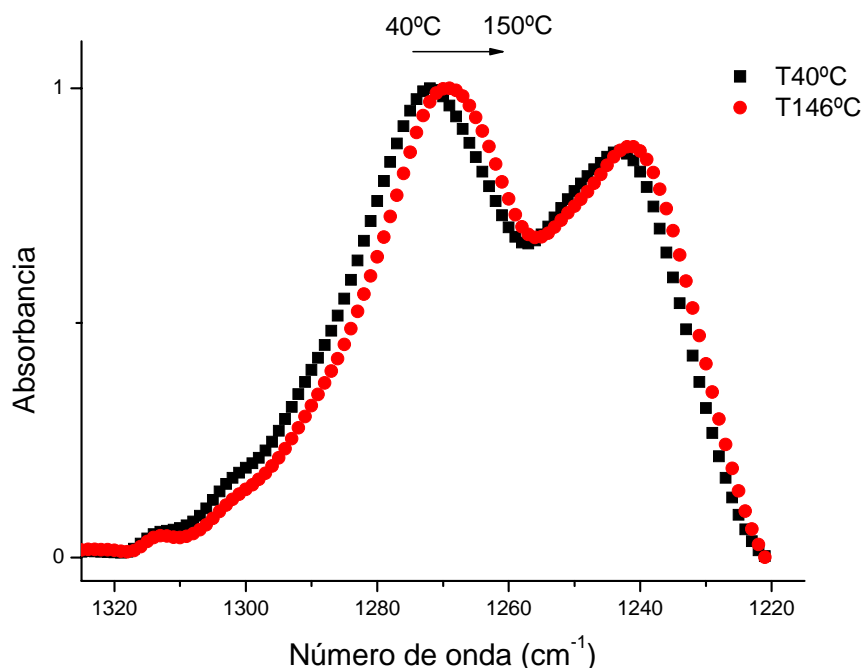


Figura 83: Evolución de la banda de éster seleccionada del espectro PMMA con un 6 % de nanopartículas de sílice con las temperaturas a 40 y 150° C.

En la representación de la evolución de la banda de éster seleccionada del espectro del PMMA con un 6 % de nanopartículas de sílice para 40° C y 150° C, observamos como en el primer pico, el valor de la absorbancia con la temperatura no varía y sigue habiendo un desplazamiento hacia números de onda menores con respecto a la temperatura. En el segundo pico, dicho desplazamiento hacia la derecha sigue existiendo aunque hay un cambio con respecto a las otras muestras estudiadas ya que el valor de la absorbancia para 150° C es mayor que para la temperatura inicial de nuestro intervalo de temperaturas. Este hecho puede ser debido a que no se ha llegado a completar el estudio completo de nuestro intervalo de temperaturas, quedando sin analizar la parte en que la temperatura permanece constante a 150° C.

4.1.1.5 PMMA con un 10 % de nanopartículas de sílice.

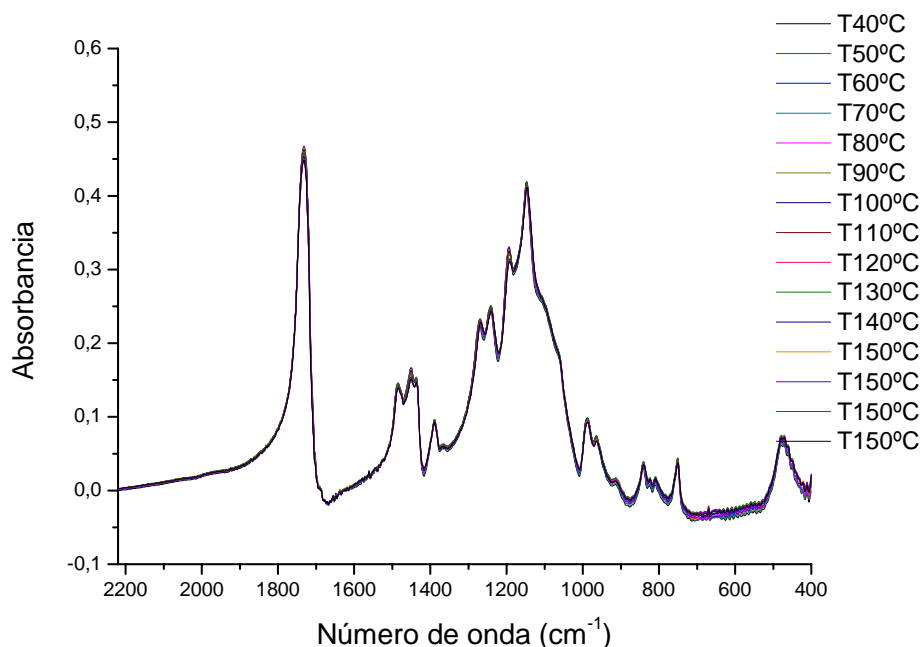


Figura 84: Espectros obtenidos de la muestra PMMA con un 10 % de nanopartículas de sílice.

En la Figura 84 se reflejan los espectros del infrarrojo medio que representan la evolución de la absorbancia para las distintas temperaturas en función del número de onda. En nuestro intervalo 2200-400 cm^{-1} se observan claramente los diferentes picos, siendo el de mayor absorbancia a unos 1800 cm^{-1} y los dos picos sobre los que realizaremos un “zoom” y serán nuestro objeto de estudio. Estos picos representan la banda de éster y se dan a 1270 y 1242 cm^{-1} .

A continuación, se representa la misma gráfica que la anterior pero sólo para las temperaturas inicial y final de nuestro intervalo de temperaturas. Para facilitar el estudio se utiliza el mismo criterio llevado a cabo hasta ahora. En color negro, la temperatura inicial y en color rojo el espectro para una temperatura de 150° C como puede comprobarse en la leyenda de la Figura 85.

En este gráfico, por tanto se observa como la absorbancia para el espectro de color rojo es menor que para la temperatura inicial a lo largo de todo el intervalo del número de onda. Esta disminución con el aumento de la temperatura es debida a la pérdida de agua.

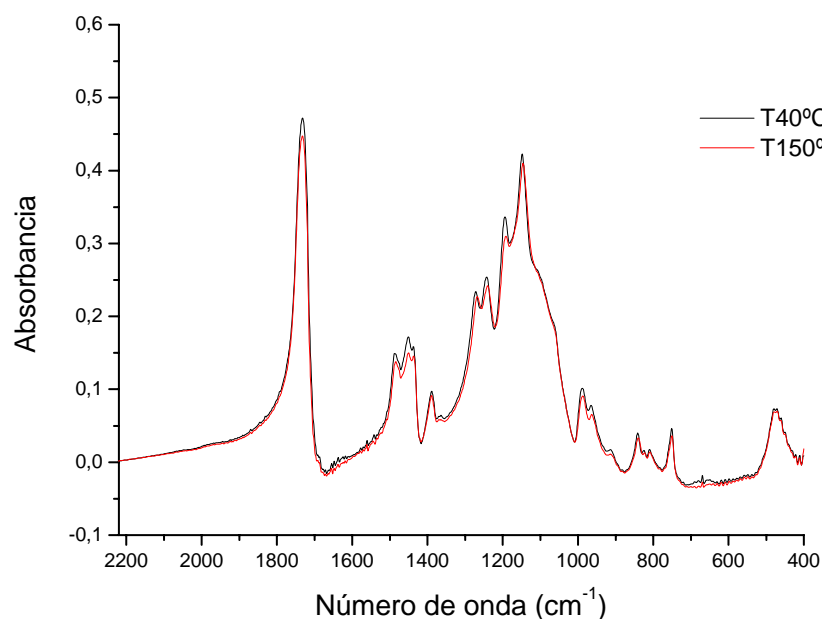


Figura 85: Espectros obtenidos de la muestra PMMA con un 10 % de nanopartículas de sílice a 40 y 150° C.

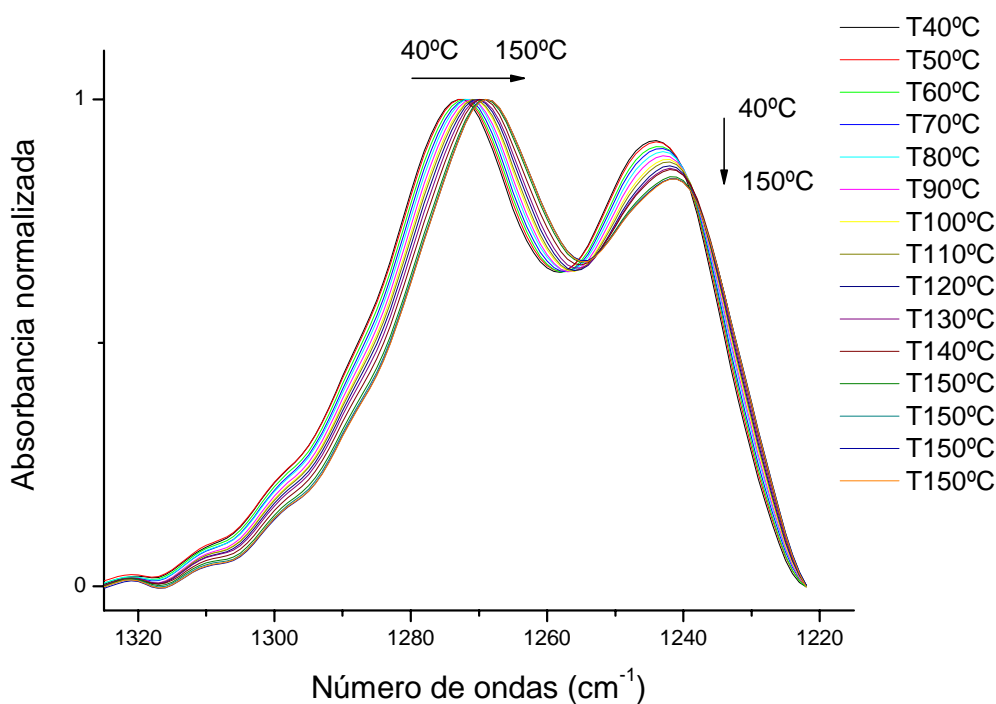


Figura 86: Banda de éster seleccionada del espectro de la muestra PMMA con un 10 % de nanopartículas de sílice.

La Figura 86 muestra la evolución de la banda de éster con el aumento de temperatura. El primer pico sigue teniendo mayor absorbancia que el segundo y se ve claramente como en los dos picos hay una evolución de la absorbancia hacia números de onda menores a medida que se aumenta la temperatura.

Cabe destacar que al igual que para la muestra del 2 % de nanopartículas de sílice, en el segundo pico podemos notar como la absorbancia disminuye con el aumento de temperatura. Este hecho solamente ocurre en las muestras del 2 y 10 % de nanopartículas de sílice con PMMA y puede ser debido a que en dichas muestras se ha llevado a cabo un ciclo de calentamiento y no dos como en el resto de las muestras.

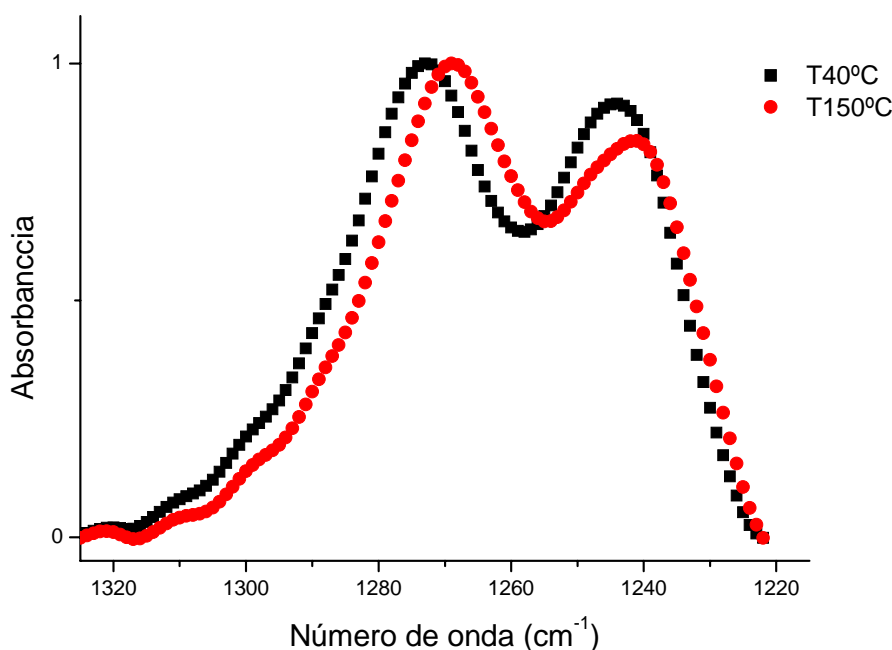


Figura 87: Evolución de la banda de éster seleccionada del espectro PMMA con un 10% de nanopartículas de sílice con las temperaturas a 40 y 150° C.

En esta última figura se presenta de una forma más clara la evolución de la banda de éster con la temperatura ya que representamos solamente la temperatura inicial y final de nuestro intervalo de temperaturas, 40 y 150 ° C respectivamente. En esta figura se puede comprobar lo comentado en la gráfica anterior, como la absorbancia se mantiene constante en el primer pico aunque hay un fuerte desplazamiento hacia la derecha a medida que aumentamos la temperatura. A 1242 cm⁻¹ se comprueba como hay un ligero desplazamiento hacia números de onda inferiores pero sin embargo, hay una fuerte disminución de la absorbancia a medida que aumentamos la temperatura, al igual que ocurría para la misma gráfica pero con un 2 % de nanopartículas de sílice.



4.1.1.6 PMMA con un 20 % de nanopartículas de sílice.

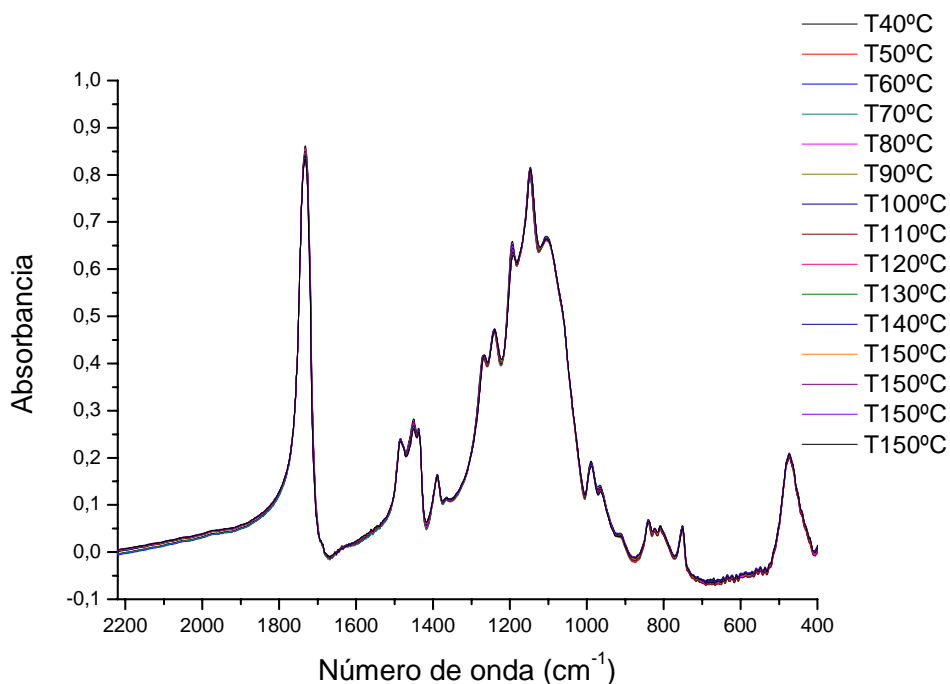


Figura 88: Espectros obtenidos de la muestra PMMA con un 20 % de nanopartículas de sílice.

En la Figura 88, se reflejan los espectros del infrarrojo medio en el intervalo de números de onda de 2200 a 400 cm^{-1} obtenido mediante la técnica de FTIR de la muestra de polimetilmetacrilato con un 20% de nanopartículas de sílice.

En cada uno de los espectros en los que se puede analizar la evolución de la absorbancia con la temperatura, se pueden identificar unos picos de absorbancia comunes a todas las temperaturas, el de mayor valor en torno a 1800 cm^{-1} , los de nuestro interés a 1270 y 1242 cm^{-1} y una serie de picos que se suceden desde 1550 hasta 400 cm^{-1} .

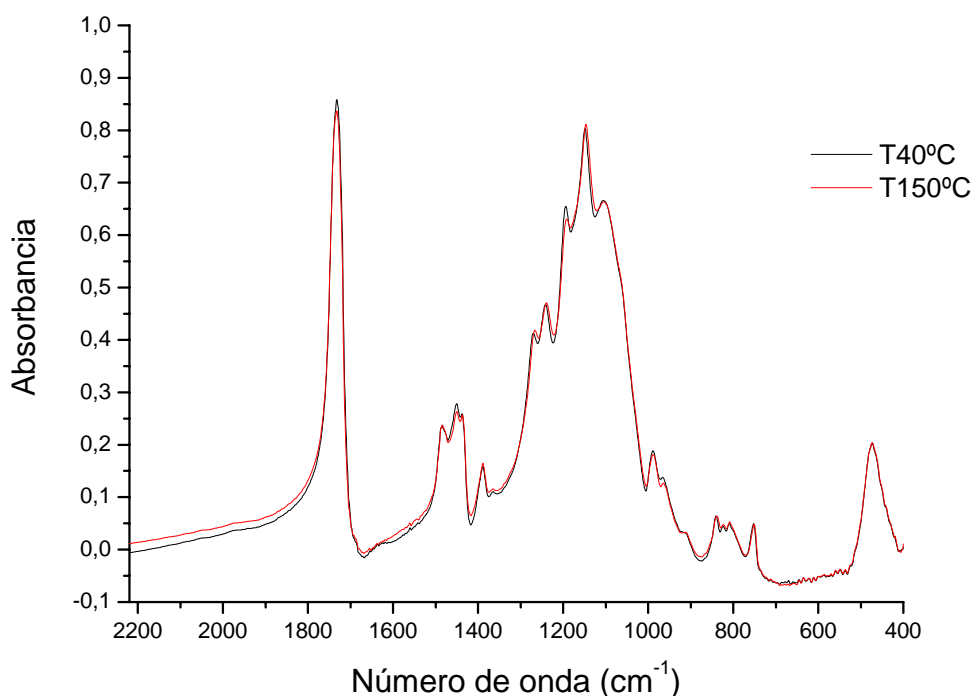


Figura 89: Espectros obtenidos de la muestra PMMA con un 20 % de nanopartículas de sílice a 40 y 150° C.

Al representar la absorbancia en función del número de onda solamente para las temperaturas inicial y final, podemos notar con mayor claridad la evolución de la absorbancia. En este caso, a diferencia del resto de muestras analizadas, el espectro correspondiente a la mayor temperatura (150° C) en color rojo, tiene un valor de absorbancia muy próximo, igual y en ocasiones superior al espectro en color negro que representa el valor de la absorbancia para la temperatura inicial de nuestro intervalo de temperaturas.

Al quedarnos con la banda objeto de análisis, la banda de éster representada en la Figura 106, se observa como en todos los casos siempre tiene la misma forma de dos picos (1270 y 1242 cm⁻¹) y un valle en medio. Como en las figuras analizadas anteriormente, el intervalo de número de onda analizado corresponde al de 1320-1220 cm⁻¹. Podemos contemplar como en el primer pico (1270 cm⁻¹) la absorbancia es mayor que en el segundo (1242 cm⁻¹).

En el primer pico los valores de absorbancia son los mismos independientemente del valor de la temperatura, mientras que a 1242 cm⁻¹, la absorbancia va disminuyendo su valor con la temperatura desde 40° C hasta 70° C para a partir de este valor volver a alcanzar un valor máximo de absorbancia a una temperatura de 100° C.

Una vez alcanzado este valor, la absorbancia vuelve a disminuir a medida que ase aumenta la temperatura.

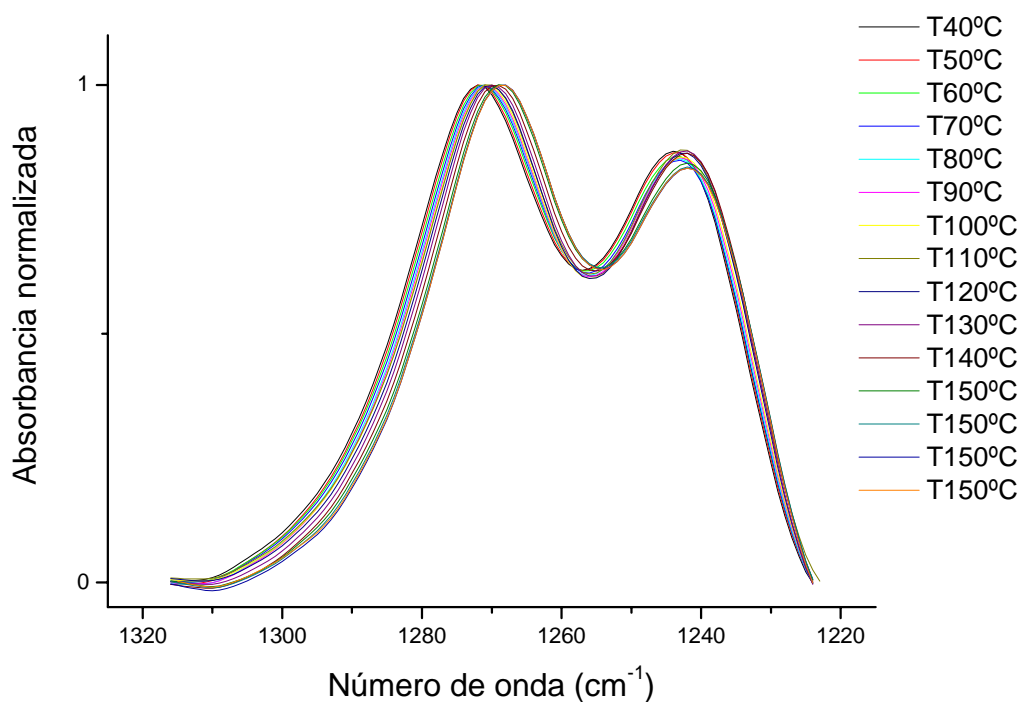


Figura 90: Banda de éster seleccionada del espectro de la muestra PMMA con un 20 % de nanopartículas de sílice.

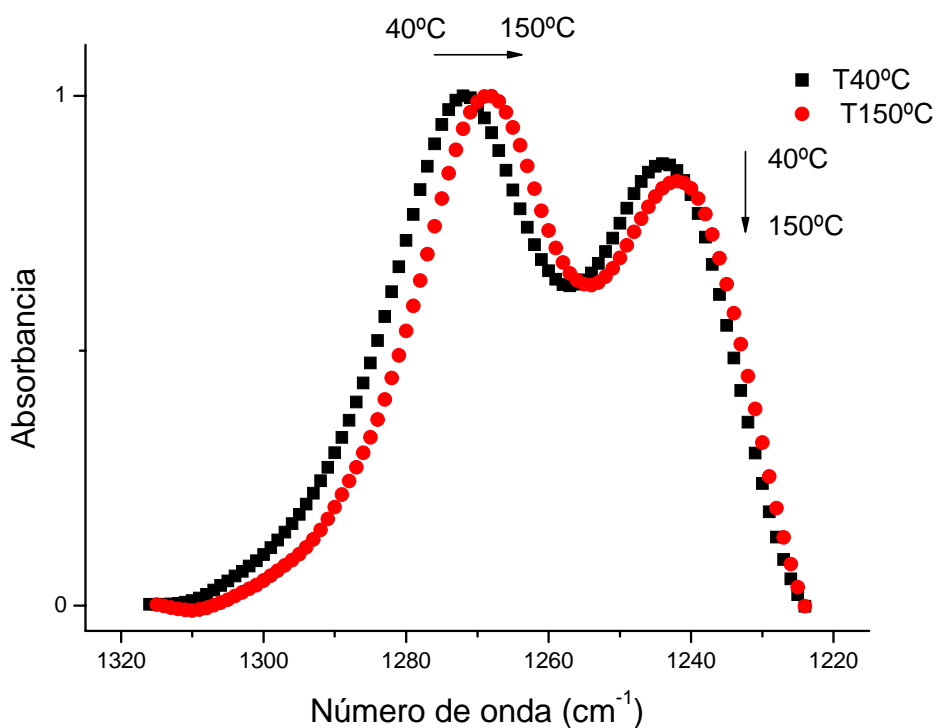


Figura 91: Evolución de la banda de éster seleccionada del espectro PMMA con un 20% de nanopartículas de sílice con las temperaturas a 40 y 150° C.



La Figura 91 es la misma representación que la gráfica anterior con la única diferencia de que muestra el espectro de la banda de éster para las temperaturas de 40 y 150° C con el objetivo de poder evaluar mejor la evolución de la absorbancia con el número de onda.

En esta figura se puede notar el desplazamiento hacia la derecha que se produce en los picos de la banda con el aumento de temperatura y más fuertemente reflejado en el primer pico situado a 1270 cm^{-1} . Vemos también como en el segundo pico el valor de la absorbancia a 150° C es menor que a 40° C.

4.2 EFECTO DE LA TEMPERATURA. ESTUDIO POR FTIR DE LA DINÁMICA MOLECULAR DEL PMMA

En este apartado se analizarán algunos cambios sufridos por los espectros FTIR del PMMA al cambiar la temperatura. Teniendo en cuenta el número tan grande de bandas observadas en los espectros (Figura 65), para este trabajo sólo se ha escogido el cambio sufrido por los picos a 1270 cm^{-1} y 1242 cm^{-1} asociados al grupo éster.

Habitualmente se usa una curva de ajuste para analizar las bandas. Aunque generalmente esto da buenos resultados, en algunas ocasiones estos métodos por lo general, toman la presencia de bandas teóricas cuya existencia no está asegurada completamente. Además es necesario asumir una forma específica para las bandas (Loreziana, Gaussiana,...). Debido a esto, como una alternativa, parece razonable intentar extraer información, si es posible, directamente de los datos experimentales o en general, y para facilitar el análisis, con correcciones mínimas de la línea base y normalización para posteriormente conducir a unas consideraciones apropiadas.

En este procedimiento el punto más importante es seguir un método sistemático en el análisis de las bandas, seleccionando el mismo intervalo para las correcciones de la línea base, y mantener exactamente el mismo método para la obtención de un parámetro particular y finalmente ser capaz de comparar cambios en las bandas. Estos procedimientos podrían conducir a distorsiones en la forma de la banda pero, si estos son considerados del mismo modo para todo el espectro que se va a someter a comparación la conclusión final no se verá alterada.

Los espectros en la Figura 92 se han obtenido después de realizar una corrección de línea base entre 1217 cm^{-1} y 1326 cm^{-1} y normalizar al máximo del pico centrado a mayores números de onda. Se puede observar: i) un pequeño desplazamiento de los picos a menores energías y ii) un cambio relativo de absorbancia al variar la temperatura del sistema.

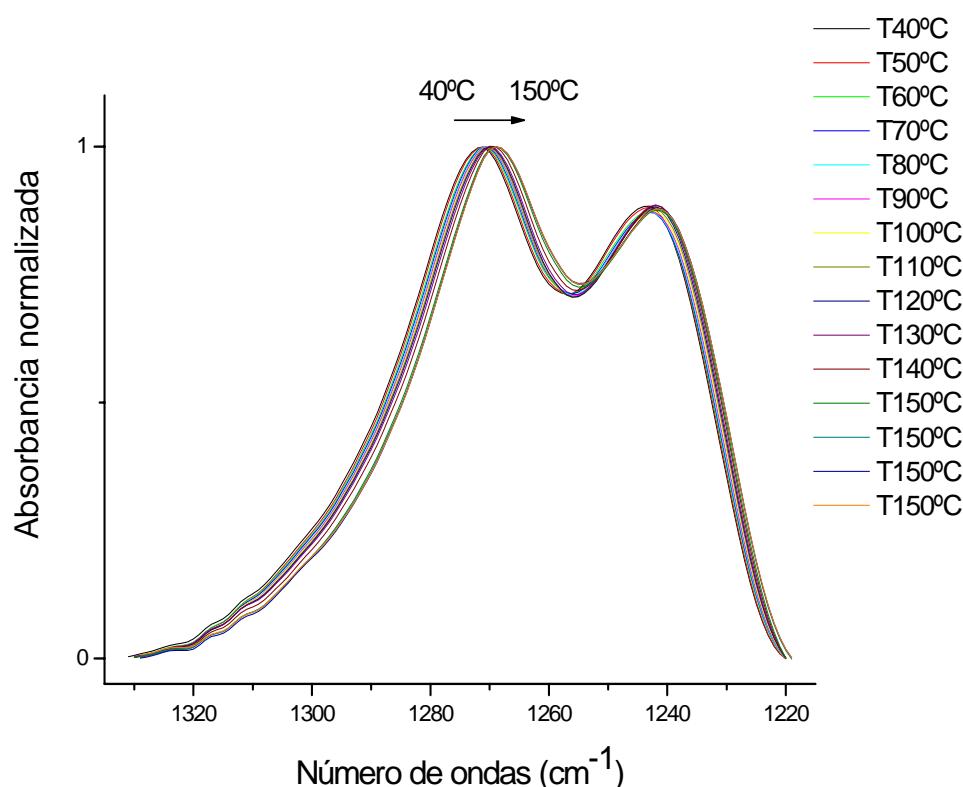


Figura 92: Absorbancia normalizada en función del número de onda para todo el intervalo de temperaturas.

De los estudios iniciales de la espectroscopia de MMA, Owen y Konoka establecieron que el pico correspondiente a 1270 cm^{-1} se debe a la conformación trans del grupo ester, mientras que el pico de menor número de onda (1242 cm^{-1}) se asocia exclusivamente a la conformación cis del grupo ester⁽¹⁾.

Grohens y sus colaboradores⁽¹⁾ asociaron el cambio a frecuencias elevadas de la banda C-C-O a 1270 cm^{-1} a interacciones atractivas que implica al grupo metoxi. En nuestro caso, los cambios de esta banda solamente pueden ser debidos a cambios en las interacciones inter o intramoleculares. Por lo tanto, los resultados obtenidos nos sugieren que el calentamiento en una muestra permite romper, al menos parcialmente, esos acoplamientos (interacciones atractivas) por una simple activación térmica que además podría ser condicionada por cambios en la conformación de la cadena. El hecho que la banda a 1270 cm^{-1} cambie más que la situada a 1242 cm^{-1} sugiere que la conformación trans favorece las interacciones atractivas que implican al grupo metoxi con preferencia a la conformación trans⁽¹⁾.

4.2.1 Número de onda promedio en función de la temperatura

A continuación, analizamos una serie de Figuras desde la 93 hasta la 99 en las que se representa el número de onda promedio en función de la temperatura, $\langle \nu \rangle$. Se toma este parámetro, el número de ondas promedio, debido a una cuestión asociada a la resolución empleada para realizar los espectros (4 cm^{-1}). Teniendo en cuenta que el desplazamiento observado en la banda centrada a 1270 cm^{-1} está dentro de la propia resolución utilizada para realizar los espectros, es necesario buscar una estrategia matemática que permita conseguir una mayor resolución de manera indirecta. Para ello, lo que se hace es realizar una línea base de mínimo a mínimo para la banda centrada aproximadamente a 1270 cm^{-1} y obtener el promedio en términos de número de ondas, $\langle \nu \rangle$.

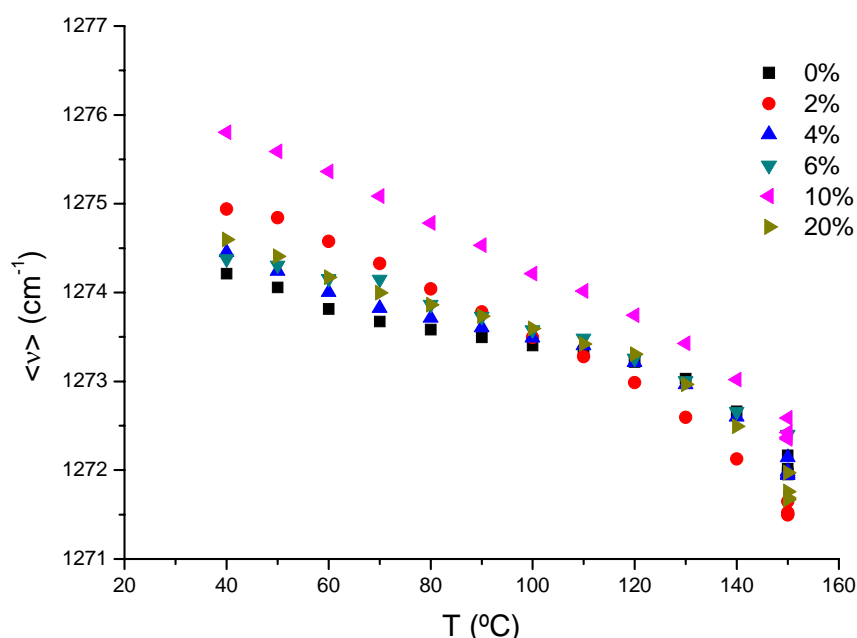


Figura 93: Número de onda promedio frente a la temperatura para las distintas concentraciones de nanopartículas de sílice en PMMA

En la figura 93 se representa la evolución con la temperatura del primer momento de la banda centrada en 1270 cm^{-1} , $\langle \nu \rangle$, para las muestras de PMMA- Sílice con diferentes cantidades de nanopartículas de sílice (0%, 2%, 4%, 6%, 10% y 20%). Se puede observar que hay dos tipos de tendencias en los gráficos obtenidos: una es la que pertenece a las muestras con un 2% y un 10% de nanopartículas de sílice y el otro tipo de tendencias es el que pertenece al resto de muestras. La diferencia entre estas tendencias es debida a que para las muestras con un contenido de nanopartículas de 0, 4, 6 y 20% los espectros se recogieron durante un segundo ciclo de calentamiento mientras que para las muestras con un 2% y un 10% en peso de nanopartículas los espectros se recogieron a lo largo del primer ciclo de calentamiento.



Se observa que a medida que aumenta la temperatura el valor de $\langle \nu \rangle$ disminuye observándose con claridad un cambio de pendiente que aparece en todos los casos a valores de temperatura cercanos a la temperatura de transición vítrea, T_g , del polimetilmetacrilato.

Con objeto de estudiar el efecto de la cantidad de nanopartículas, a continuación, según se muestra en las Figuras 94, 95, 96, 97, 98 y 99 se analizará de manera individual la evolución con la temperatura del primer momento de la banda del éster para cada una de las muestras PMMA- Nanopartículas de sílice siguiendo el mismo criterio de colores utilizado en la Figura 93 para su mejor entendimiento.

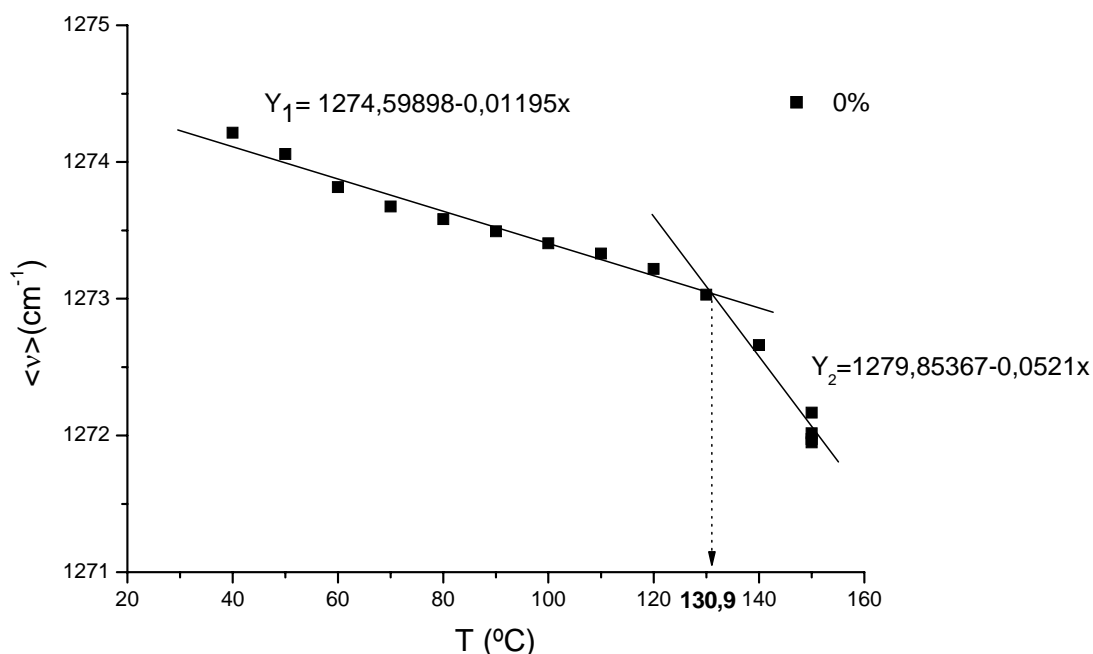


Figura 94: Número de onda promedio frente a la temperatura para PMMA puro.

En la Figura 94 se observan las dos regiones claramente diferenciadas por un cambio en la pendiente. Con ayuda de la intersección, que se crea al trazar las líneas rectas de ajuste en cada una de las regiones de distinta pendiente, quedaría indicado el punto aproximado donde tiene lugar la transición vítrea del polímero para una muestra de PMMA-Silica con un 0% de concentración de nanopartículas de sílice. La intersección de las rectas tiene lugar a 130,9 °C. En la Figura 94, se muestran además ecuaciones de las rectas de ajuste que representan cada una de las regiones, siendo Y_1 la recta de ajuste para la primera región, es decir, desde el primer punto de la gráfica hasta el décimo punto y Y_2 para la segunda región.

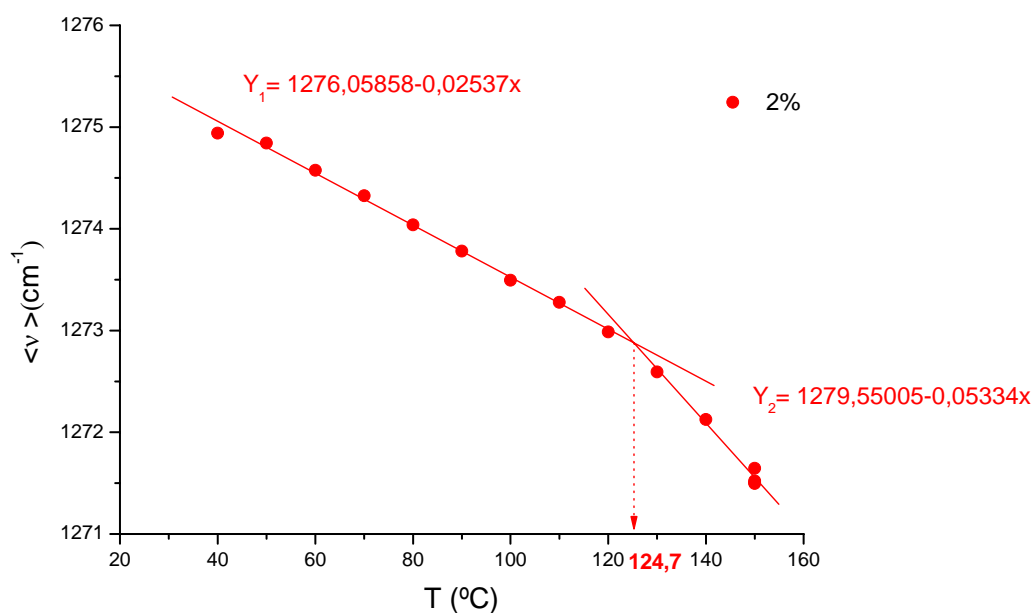


Figura 95: Gráfica del número de onda promedio frente a la temperatura para PMMA con un 2% de nanopartículas de sílice.

Como en el caso anterior en la Figura 95 se observa que se produce también un cambio de pendiente, que nos predice donde tiene lugar el cambio de las propiedades físico-químicas del polímero (la transición vítrea). El punto donde las rectas de ajuste lineal se cruzan señala el punto en el cual se produce la transición vítrea que para este caso es a una temperatura aproximada de $124,7^{\circ}\text{C}$.

Las ecuaciones de las rectas de cada una de las regiones como se muestran en la Figura 95 son las siguientes:

$$Y_1 = 1276,05858 - 0,02537 x$$

$$Y_2 = 1279,55005 - 0,05334 x$$

Cabe destacar que la diferencia de pendientes entre la primera y segunda región (Y_2) para este caso es menor que en el caso anterior. Esta diferencia debe estar relacionada con que en este caso no se haya realizado una relajación del polímero en un primer ciclo de calentamiento.

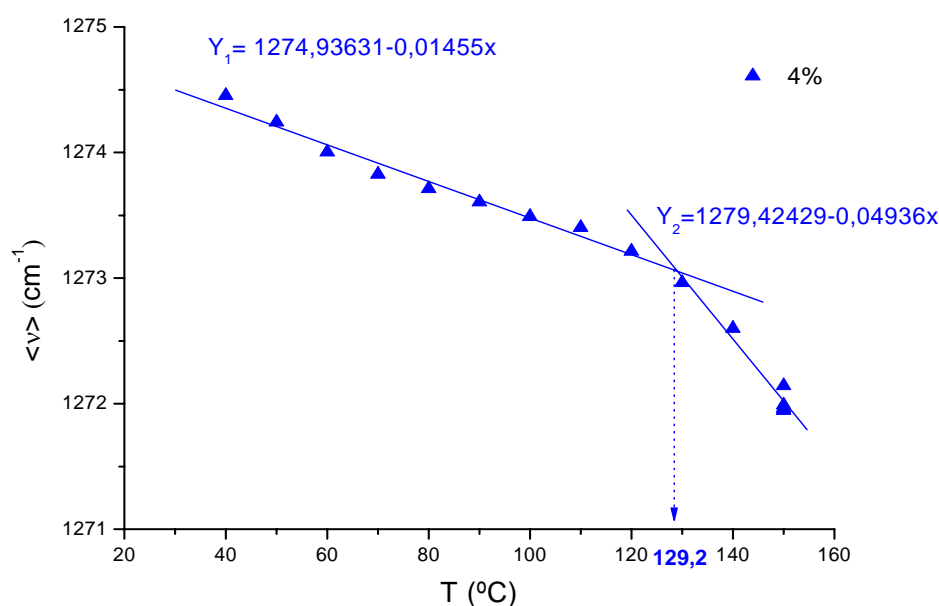


Figura 96: Gráfica del número de onda promedio frente a la temperatura para PMMA con un 4 % de nanopartículas de sílice.

En la Figura 96 se muestra la representación de la evolución del primer momento de la banda centrada a 1270 cm^{-1} para una concentración del 4% de nanopartículas de sílice en polimetil metacrilato. El cambio de pendiente en dicha figura se produce a $129,2^{\circ}\text{C}$ por tanto, disminuye con respecto a la anterior concentración para dos ciclos de calentamiento realizados, en la que la T_g (temperatura de transición vítrea) para el PMMA puro era de $130,9^{\circ}\text{C}$.

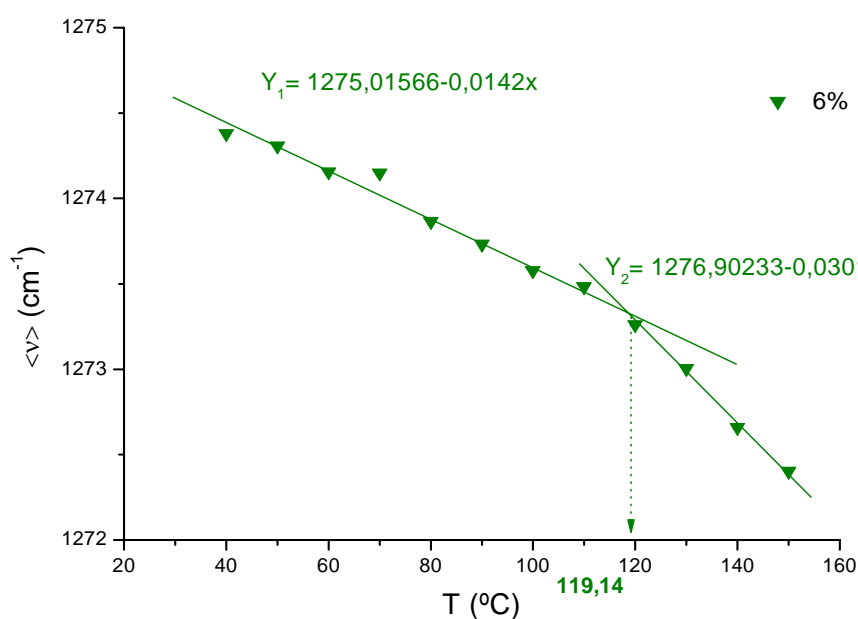


Figura 97: Gráfica del número de onda promedio frente a la temperatura para PMMA con un 6 % de nanopartículas de sílice.



Como en los casos anteriores, en la Figura 97 la intersección que se crea al trazar las líneas auxiliares sobre los cambios de pendiente de los puntos de $\langle \nu \rangle$ (número de onda promedio) con respecto a la temperatura, indican el punto aproximado donde tiene lugar la transición vítrea del polímero más una cantidad del 6% de nanopartículas de sílice. La medida de la intersección de las rectas ocurre cuando se alcanza los 119,14° C.

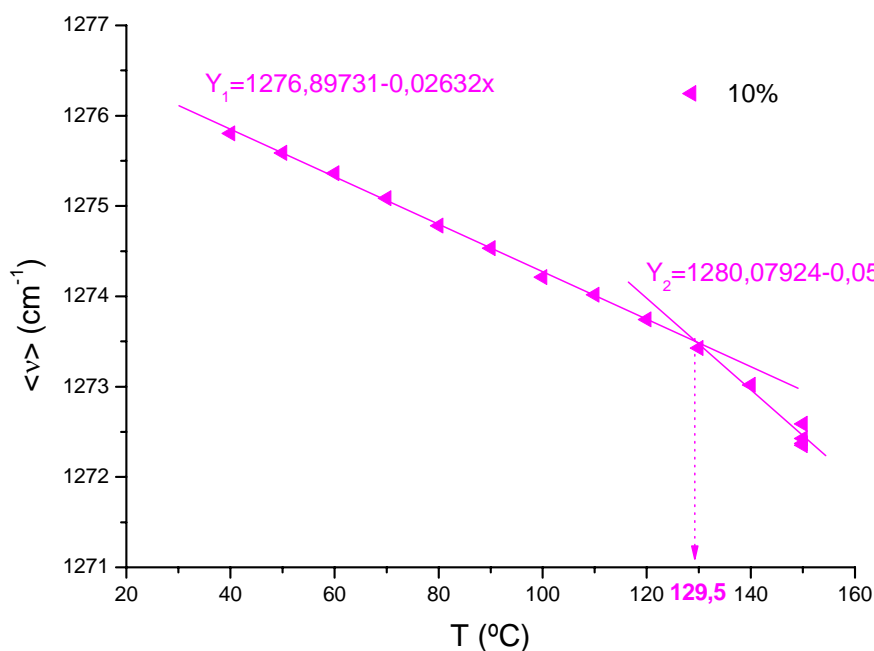


Figura 98: Gráfica del número de onda promedio frente a la temperatura para PMMA con un 10 % de nanopartículas de sílice.

En la Figura 98 se vuelve a observar como en el caso del 2%, que la diferencia entre las pendientes de las dos regiones es menor que en el resto de los casos, hecho que puede ser debido a que para dichas pastillas solo se realizó un ciclo de calentamiento.

En este caso el cambio de pendiente, es decir, el punto donde se produce la transición vítrea y por tanto en el cual tiene lugar el cambio de las propiedades físico-químicas del polímero se produce a una temperatura de 129, 5° C.

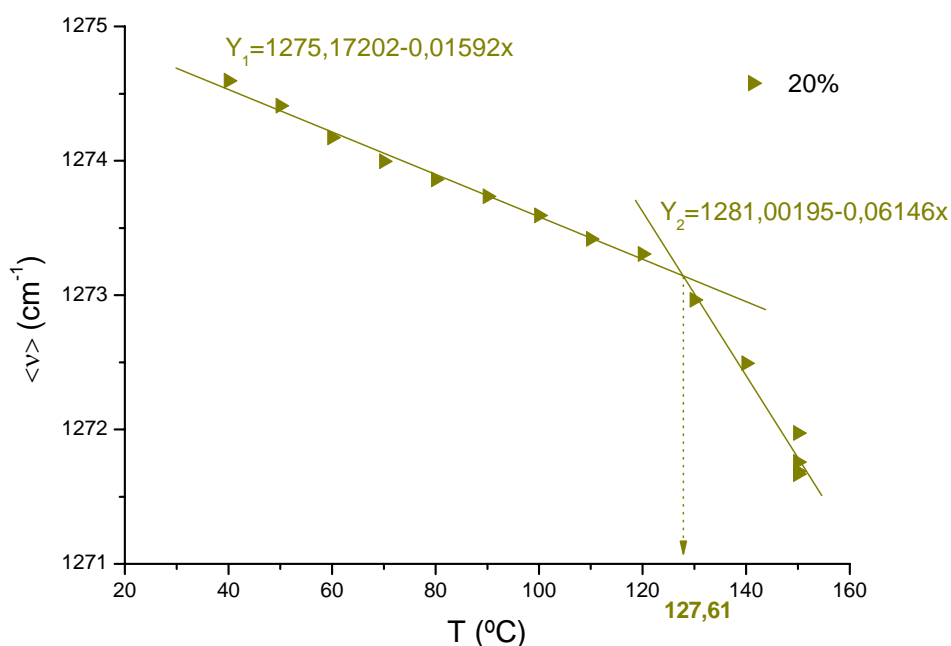


Figura 99: Gráfica del número de onda promedio frente a la temperatura para PMMA con un 20 % de nanopartículas de sílice.

La Figura 99 muestra la representación gráfica de los valores de $\langle \nu \rangle$ asociada a la banda $\langle \nu_1 \rangle$ (C-C-O) como función de la temperatura cuando PMMA es mezclado con nanopartículas de sílice en una proporción del 20%. Se puede observar, como hemos comentado anteriormente, como $\langle \nu_1 \rangle$ decrece a medida que la temperatura va aumentando mostrando claramente un cambio en la pendiente. El punto de intersección entre las rectas auxiliares que representan el cambio de pendiente indica donde tiene lugar la transición vítrea de la muestra, que en este caso ocurre a $127,61^{\circ}\text{C}$.

A continuación se muestran en dos tablas, la Tabla 11 muestra los resultados para las muestras a las que se les han realizado un ciclo de calentamiento y la Tabla 12 representa los datos de las gráficas anteriores para dos ciclos de calentamiento, que comprenden las muestras con un 0,4,6 y 20 % de nanopartículas de sílice:

Porcentaje de nanopartículas de sílice	Recta 1º región	Recta 2º región	T_g
2 %	$Y_1 = 1276,0585 - 0,02537x$	$Y_2 = 1279,5505 - 0,05334x$	$124,7^{\circ}\text{C}$
10 %	$Y_1 = 1276,8973 - 0,02632x$	$Y_2 = 1280,07924 - 0,05041x$	$129,47^{\circ}\text{C}$

Tabla 11: Rectas de ajuste lineal y temperatura de transición vítrea para las muestras con un solo ciclo de calentamiento.



Porcentaje de nanopartículas de sílice	Recta 1º región	Recta 2º región	T _g
0 %	$Y_1=1274,5989-0,01195x$	$Y_2=1279,85367-0,0521x$	130,9°C
4 %	$Y_1=1274,9363-0,01455x$	$Y_2=1279,42429-0,04936x$	129,2°C
6 %	$Y_1=1275,01516-0,0142x$	$Y_2=1276,90233-0,0301x$	119,14°C
20 %	$Y_1=1275,1720-0,01592x$	$Y_2=12781,00195-0,06146x$	127,6° C

Tabla 12: Rectas de ajuste lineal y temperatura de transición vítrea para las muestras con dos ciclos de calentamiento.

Teniendo en cuenta que hay dos grupos, por un lado a las muestras que solo se han realizado un ciclo de calentamiento (2 y 10%) y a las que se ha realizado dos ciclos de calentamiento, de ambas tablas analizadas de forma independiente se pueden extraer la siguiente observación:

Vemos como para la tabla con un solo ciclo de calentamiento la temperatura de transición vítrea aumenta a medida que aumentamos el porcentaje de nanopartículas de sílice en la muestra, mientras que para dos ciclos de calentamiento la T_g disminuye, siendo una disminución demasiado brusca para la muestra de 6% de nanopartículas de sílice.

4.2.2 Relación de absorbancias en función de la temperatura.

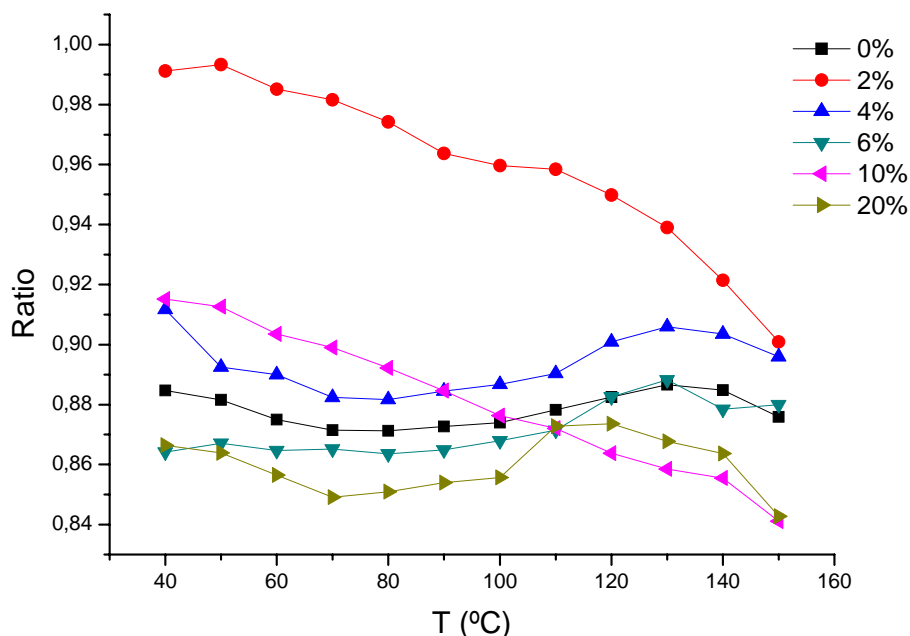


Figura 100: Ratio frente a temperatura para las distintas concentraciones de nanopartículas de sílice.

En la Figura 100 se representa la evolución de lo que hemos denominado Ratio con la temperatura para cada una de las muestras bajo estudio. El Ratio se obtiene mediante el cociente del valor máximo de absorbancia de la banda de éster para cada temperatura que se da en el pico situado a 1242 cm^{-1} entre el valor máximo del pico situado a 1270 cm^{-1} . El Ratio es utilizado para observar que le ocurre al polímero con el aumento de temperatura.

En la Figura 100 también se muestran dos comportamientos en función de si se han obtenido los espectros en un segundo ciclo de calentamiento (muestras con un 0%, 4%, 6% y 20% de nanopartículas de sílice) o si se han obtenido en un primer ciclo de calentamiento (muestras con un 2% y un 10% de nanopartículas de sílice). Analizaremos más detalladamente los dos tipos de tendencias en las dos Figuras siguientes.

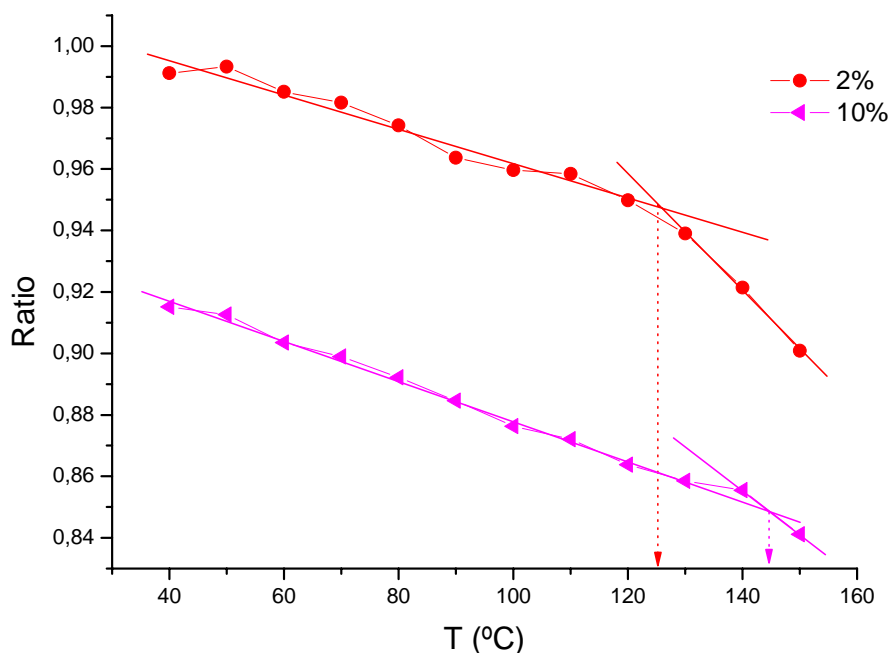


Figura 101: Gráfica del Ratio en función de la temperatura para un 2 y 10% de nanopartículas de sílice.

Antes de analizar la Figura 101, comentar que se ha seguido el mismo criterio de colores mostrados en la leyenda de la Figura 100 para las Figuras 101 y 102 y así facilitar los estudios de estas gráficas.

En la Figura 101 solamente representamos el ratio en función de la temperatura para las muestras a las que sólo se les ha aplicado un ciclo de calentamiento. Se puede observar que al aumentar la cantidad de partículas el ratio de absorbancia disminuye y además éste disminuye a medida que la temperatura aumenta. Este resultado sugiere, teniendo en cuenta las asignaciones realizadas a las bandas, que el incremento de la temperatura implica un realce del contenido trans a expensas del contenido cis. En las curvas representadas en la Figura 101 se observa un claro cambio de pendiente que se ha asignado a la temperatura de transición vítrea. De esta manera, a partir de ajustes lineales se han obtenido las Tg's asociadas a estas muestras. Las rectas de ajuste lineal y las temperaturas de transición vítrea son las que aparecen en la Tabal 13.



Porcentaje de nanopartículas de sílice	Recta 1º región	Recta 2º región	T _g
2 %	$Y_1=10182-5,65065 \cdot 10^{-4}x$	$Y_2=1,18767-0,00191x$	125,4°C
10 %	$Y_1=0,94362-6,5702 \cdot 10^{-4}x$	$Y_2=1,05631-0,001431x$	144,40°C

Tabla 13: Rectas de ajuste lineal y T_g para las muestras de 2 y 10% de nanopartículas de sílice.

Se observa claramente como el ratio de absorbancia A_{ν_2}/A_{ν_1} cambia su pendiente para un valor de temperatura definido que puede ser asociado a la temperatura de transición vítrea, T_g. De esta gráfica también podemos deducir, tal y como habíamos mostrado en la Tabla 11, que al aumentar la cantidad de nanopartículas en la muestra PMMA-sílice, la temperatura de transición vítrea aumenta ya que el punto de intersección de las dos rectas auxiliares de ajuste representa la T_g y para el caso de un 10 % es mayor que para un 2% de nanopartículas de sílice.

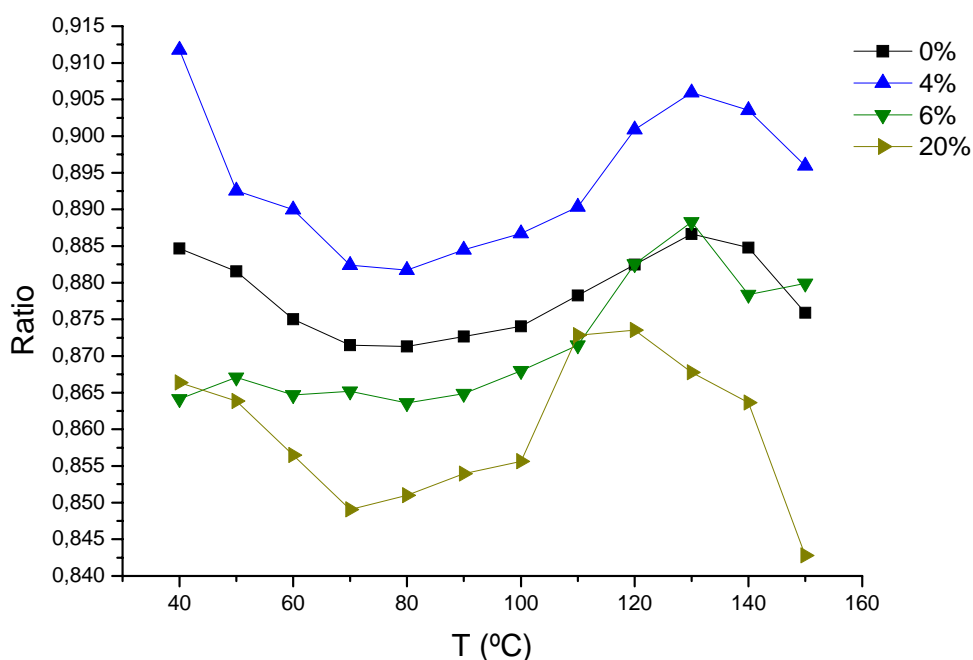


Figura 102: Gráfica del Ratio en función de la temperatura para las muestras con dos ciclos de calentamiento.



En la Figura 102 se muestra la evolución del Ratio en función de la temperatura para las distintas cantidades de nanopartículas de sílice en PMMA al haberse producido dos ciclos de calentamiento. Se observa que el comportamiento del ratio con la temperatura es bastante diferente al obtenido para las muestras con un contenido del 2% y del 10% en peso de nanopartículas de sílice. En la Figura 102 nos encontramos con que no existe un cambio claro de isómeros rotacionales. No parece que exista un desplazamiento del equilibrio entre isómeros cis y trans. La razón de este resultado parece evidente si se tiene en cuenta que en estas muestras el primer ciclo de calentamiento ha podido servir para llegar a una situación más estable en cuanto a la proporción de isómeros cis respecto a los trans. Cuando los espectros se recogen a lo largo del primer calentamiento lo que se observa es la evolución de un sistema no estable, con conformaciones forzadas debido a los importantes esfuerzos de cizalla soportados por el polímero al verse sometido al proceso de molienda mecánica de alta energía.

De la gráfica obtenida no podemos obtener ninguna transición térmica tal y como lo hemos hecho en los casos anteriores ya que primero el Ratio disminuye obteniendo un mínimo a una temperatura aproximada de 75° C y aumenta posteriormente hasta un punto máximo alcanzado aproximadamente a la temperatura de 130° C excepto para el caso de un 20% que se obtiene para una temperatura inferior a unos 110° C.

Por otro lado, en general, se observa en la Figura 102 que, al igual que en las muestras con un 2% y un 10% de nanopartículas de sílice, que el Ratio de absorbancia disminuye a medida que aumenta la cantidad de nanopartículas, exceptuando para la concentración del 0% que tiene un Ratio más bajo que para un 4 % de nanopartículas de sílice. Este resultado podría indicar como a medida que el contenido de nanopartículas aumenta existe una conformación preferencial condicionada por su presencia.

4.3 EFECTO DE LA PRESENCIA DE NANOPARTÍCULAS. ESTUDIO POR FTIR DE LA DINÁMICA MOLECULAR DEL PMMA

Con objeto de estudiar el efecto de la presencia de nanopartículas en la Figura 103 se recogen los espectros a 70° C, temperatura intermedia de nuestro intervalo de temperaturas de estudio, de una muestra de PMMA con un 0% de nanopartículas de sílice, es decir, polimetilmetacrilato puro en color negro y en color rojo se representa el espectro de PMMA con un 20% de nanopartículas de sílice, la máxima cantidad de polimetilmetacrilato con nanopartículas de sílice estudiada en nuestro proyecto.

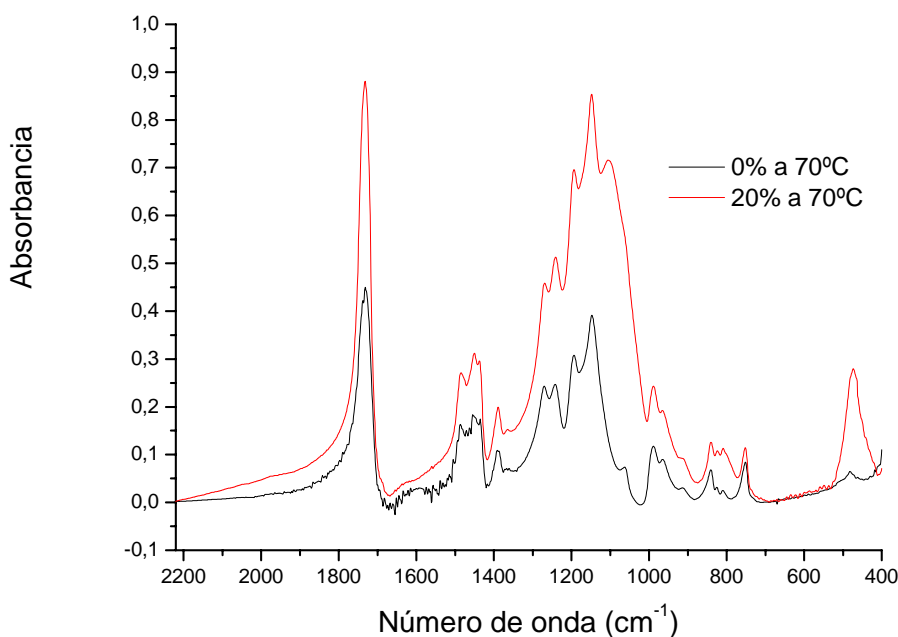


Figura 103: Espectros obtenidos de la muestra de PMMA con un 0 % y 20 % de nanopartículas de sílice.

En general, en la región mostrada en la Figura 103, los espectros FTIR son prácticamente los mismos excepto: i) en el intervalo que va desde 980 cm^{-1} a 1150 cm^{-1} , en el que las contribuciones de las bandas que provienen de los modos de tensión Si-O-Si típicos de la sílice se observan con claridad y ii) para la banda a 1732 cm^{-1} asignada al grupo carbonilo que se muestra ligeramente más estrecha cuando existen nanopartículas en el interior de la matriz de PMMA.

Haciendo un “zoom” de la Figura 103 sobre el intervalo $1320\text{--}1220\text{ cm}^{-1}$ obtenemos los espectros reflejados en la Figura 104 correspondientes a dos de los picos de absorción del grupo éster para las muestras de 0% y 20% de nanopartículas de sílice en PMMA analizadas a 70°C . Con esta figura se pretenden encontrar más detalles que nos permitan estudiar de manera más fidedigna el efecto de la presencia de nanopartículas. Con la banda de éster ampliada y normalizada, es decir, haciendo 1 el valor máximo de absorbancia que para este caso es el primer pico, se puede ver como en la primera cresta (1270 cm^{-1}) de la banda de éster los dos espectros tiene la misma absorbancia mientras que para la segunda cresta o pico (1242 cm^{-1}) sufre una disminución con respecto al porcentaje de nanopartículas de sílice. Señalar que en esta figura como indica la leyenda el color negro representa el polimetilmetacrilato puro y el espectro de color rojo la muestra del polimetilmetacrilato con un 20% de nanopartículas de sílice.

La representación ha sido obtenida después de considerar una corrección de la línea base desde 1219 cm^{-1} hasta 1323 cm^{-1} y normalizando en el máximo del pico con mayor absorbancia.

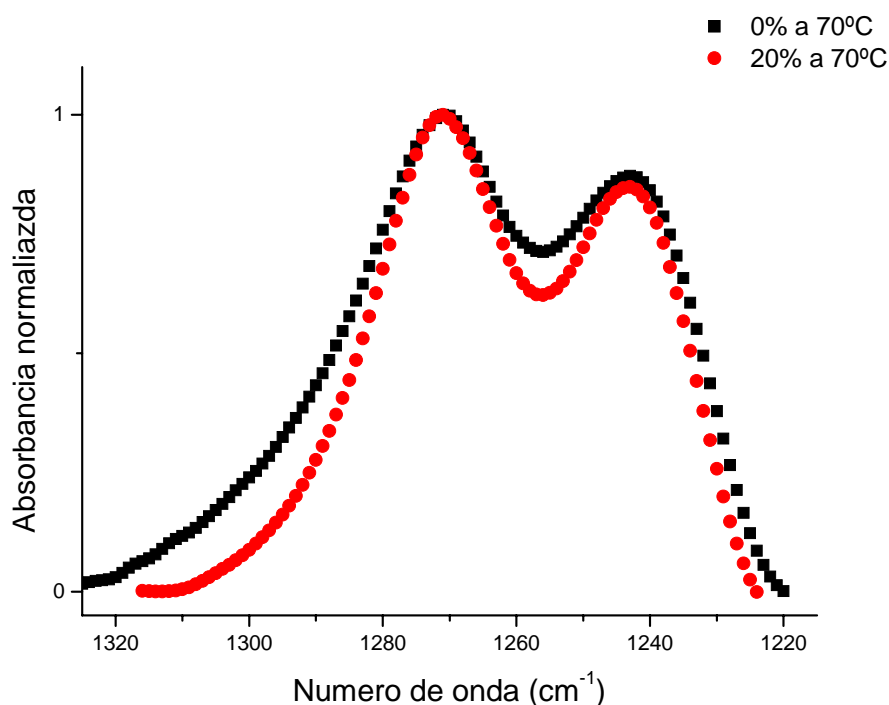


Figura 104: Banda de éster seleccionada del espectro de PMMA para el 0 % y 20 % de nanopartículas de sílice a una temperatura de 70°C .

De los estudios iniciales de espectroscopia de MMA, Owen, Konoka⁽¹⁾ y sus colaboradores establecieron que el pico correspondiente a 1270 cm^{-1} es debido a la conformación trans del grupo éster, mientras que el pico de menor número de onda (1242 cm^{-1}) se asocia exclusivamente a la conformación cis del grupo éster (Figura 78).

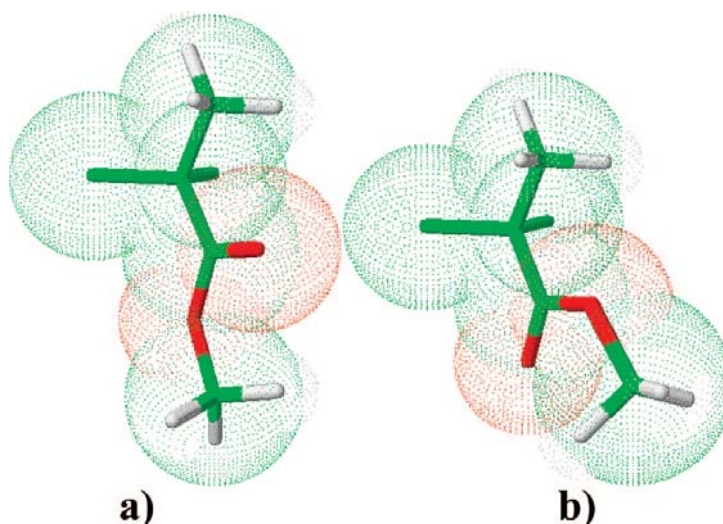


Figura 105: Modelos 3D que representan esquemáticamente los isómeros rotacionales (a) trans y (b) cis que dan lugar los picos de absorción IR del grupo éster en el PMMA a 1242 y 1270 cm^{-1} , respectivamente ⁽¹⁾.

Básicamente lo que se observa en la Figura 104 es que existe una ligera disminución de la relación de bandas (cociente de absorbancias) I_{1270}/I_{1242} cuando incorporamos nanopartículas de sílice al PMMA. Según lo indicado en el párrafo anterior este resultado sugiere que la incorporación de nanopartículas favorece la conformación trans del grupo éster respecto de la cis. Por otro lado, también se observa un estrechamiento de los picos de absorción. Una posible interpretación de este resultado es considerar una distribución de vibraciones más estrecha debido a una disposición de macromoléculas más constreñida dando lugar a una mayor dificultad de movimiento y posibles interacciones específicas.



4.3.1 Efecto de la cantidad de nanopartículas.

4.3.1.1 Número de onda promedio en función del porcentaje

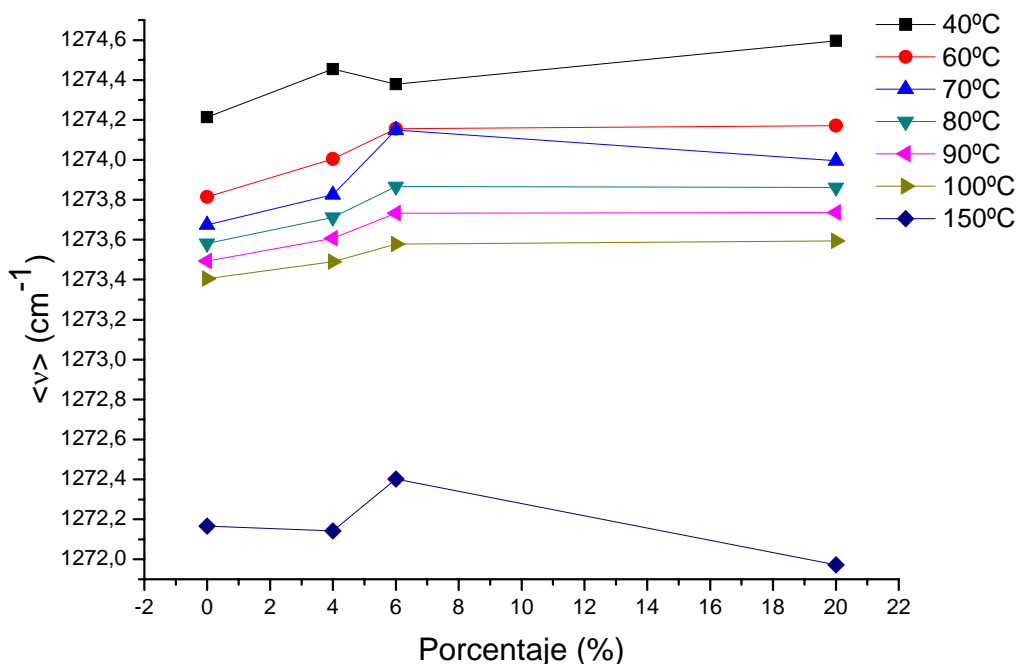


Figura 106: Gráfica del número de onda promedio en función del porcentaje de nanopartículas de sílice.

En la Figura 106 se representa la evolución con el porcentaje de nanopartículas de sílice del primer momento de la banda centrada en 1270 cm^{-1} para la muestra PMMA-sílice sujeto a diferentes temperaturas, incluyendo la inicial, la final y temperaturas de la zona intermedia de nuestro intervalo de temperaturas. Señalar que en esta gráfica no se ha representado el $\langle \nu \rangle$ frente a los porcentajes del 2 y 10% pues fueron sometidos a un solo ciclo de calentamiento, para observar más claramente las tendencias descritas.

Se puede observar que, en primer lugar, para todas las temperaturas el número de onda promedio $\langle \nu \rangle$ muestra una misma tendencia, primero aumenta hasta un máximo obtenido para el 6 % para luego disminuir o mantenerse constante. La excepción de esta tendencia es para PMMA puro sin nanopartículas de sílice que primero aumenta, disminuye y posteriormente vuelve a aumentar.



En segundo lugar, se observa como el $\langle \nu \rangle$ es más bajo a medida que aumentamos la temperatura, siguiendo el orden descrito en la leyenda, siendo la gráfica a 40° C la que mayor número de onda promedio tiene, mientras que la menor se da a 150° C.

Estos resultados indican pues que la adición de nanopartículas no parecen afectar en gran medida la posición de la banda asociada al grupo ester y por tanto al número de interacciones específicas entre los grupos silanol superficiales de las nanopartículas y los grupos carbonilo del PMMA. Aunque la mayoría de los autores que han estudiado este tipo de sistemas en los que el PMMA está unido a un sustrato aluminico o silícico, apuntan la existencia de interacciones específicas en las que aparecen enlaces de hidrógeno entre OH's superficiales del sustrato y grupos carbonilo del PMMA, cuando las nanopartículas son mezcladas por molienda mecánica la buena adhesión conseguida no parece ser debida a interacciones específicas sino más bien a una adhesión de carácter meramente mecánica.

4.3.1.2 Relación de absorbancias en función del porcentaje

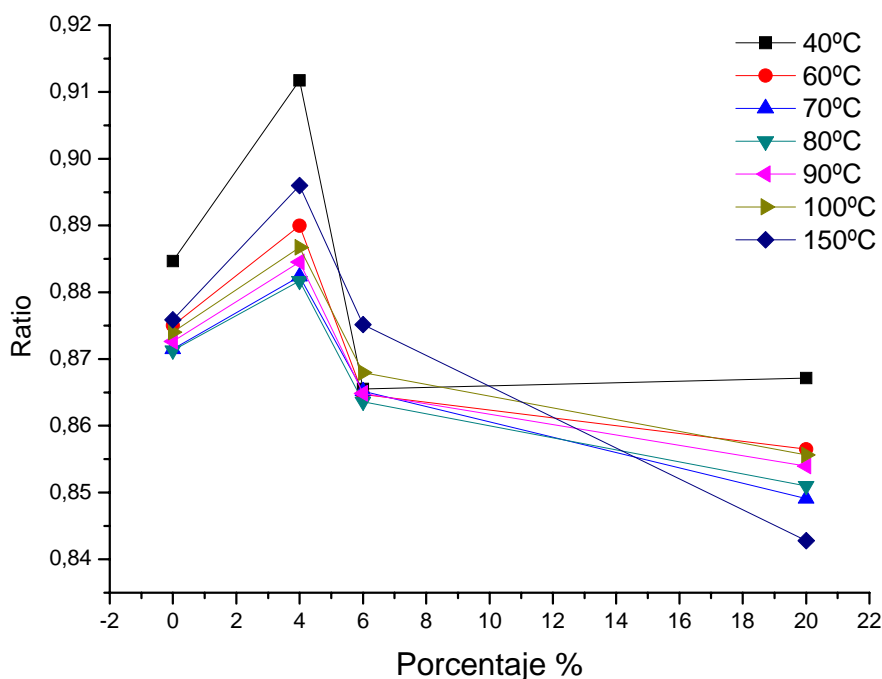


Figura 107: Gráfica del ratio en función del porcentaje de nanopartículas de sílice en la muestra.



En la Figura 107 se muestra la evolución del Ratio de absorbancia, es decir, el cociente de los valores máximos de absorbancia de la banda de éster de los picos situados a unos 1242 cm^{-1} entre los valores máximos de absorbancia de los picos situados a 1270 cm^{-1} , con el porcentaje o cantidad de nanopartículas de sílice en una muestra PMMA- sílice para distintas temperaturas. No se han tenido en cuenta los porcentajes del 2 y 10% (un solo ciclo de calentamiento) para observar claramente la tendencia que sigue el Ratio de absorbancia en función del porcentaje para las diferentes temperaturas. Las temperaturas elegidas son la primera y la última de nuestro intervalo de temperaturas para el estudio de los espectros, 40 y 150°C respectivamente, y algunas temperaturas cogidas de la zona intermedia del intervalo, al igual que en la Figura 106.

Por tanto, podemos observar que las curvas siguen la misma tendencia. Primero aumentan hasta un máximo obtenido para un porcentaje de un 4% y luego disminuyen obteniendo casi todas las curvas el mismo valor del Ratio para un porcentaje del 6%. Señalar que las curvas no siguen un orden con respecto a las temperaturas.



REFERENCIAS

- (1) J. Gonzalez-Benito, G. Gonzalez-Gaitano. Macromolecules , Vol. 41, 4777-4785, (2008).



BIBLIOGRAFÍA

1. J. Gonzalez-Benito, G. Gonzalez-Gaitano. *Macromolecules* , Vol. 41, 4777-4785, (2008).



4.4 CONCLUSIONES

▪ En nuestro estudio se ha realizado un análisis exhaustivo de espectros infrarrojos de las muestras de materiales compuestos formados por PMMA y nanopartículas de sílice con diferentes porcentajes en peso (0%, 2%, 4%, 6%, 10% y 20%). Para ello se ha analizado el efecto de la temperatura, la presencia de nanopartículas y la cantidad de éstas, en las bandas de absorción infrarroja del polimetilmetacrilato en parte del intervalo del infrarrojo medio, a partir de 2200 cm^{-1} pues para nuestro estudio, los picos de interés son los de la banda de absorción asociada al grupo éster que están situados a 1270 y 1242 cm^{-1} respectivamente.

▪ En general se observan dos cambios en los espectros FTIR del PMMA al **variar la temperatura**: i) un pequeño desplazamiento de los picos a menores energías y ii) un cambio relativo de absorbancia.

▪ En relación a los desplazamientos de las bandas, aunque las tendencias son las mismas, hay dos tipos de comportamiento en los gráficos obtenidos: una es el que pertenece a las muestras con un 2% y un 10% de nanopartículas de sílice, para las que se observa un efecto más pronunciado de la temperatura y el otro es el que pertenece al resto de muestras. La diferencia entre estas tendencias es debida a que para las muestras con un contenido de nanopartículas de 0, 4, 6 y 20% los espectros se recogieron durante un segundo ciclo de calentamiento mientras que para las muestras con un 2% y un 10% en peso de nanopartículas los espectros se recogieron a lo largo del primer ciclo de calentamiento. Por tanto, la historia térmica es crítica en relación a la dinámica asociada a los materiales nanocompuestos bajo estudio.

▪ Se observa que a medida que aumenta la temperatura el valor de $\langle v \rangle$, número de ondas promedio (desplazamiento de la banda), disminuye observándose con claridad un cambio de pendiente que aparece en todos los casos a valores de temperatura cercanos a la temperatura de transición vítrea, T_g , del polimetilmetacrilato. Dicha temperatura de transición vítrea parece aumentar a medida que aumentamos el porcentaje de nanopartículas de sílice en las muestras con un ciclo de calentamiento, mientras que para muestras con dos ciclos de calentamiento dicha T_g disminuye.

▪ Para observar que le ocurre a la mezcla del polímero con nanopartículas de sílice en función de la temperatura también hemos realizado un estudio de la relación de absorbancias que es lo que hemos denominado Ratio. En este caso también se observan dos comportamientos en función de si se han obtenido los espectros en un segundo ciclo de calentamiento (muestras con un 0%, 4%, 6% y 20% de nanopartículas de sílice) o de si se han obtenido en un primer ciclo de calentamiento (muestras con un 2% y un 10% de nanopartículas de sílice).



▪ Si representamos el ratio en función de la temperatura para las muestras a las que sólo se les ha aplicado un ciclo de calentamiento, se puede observar que el ratio de absorbancia disminuye a medida que la temperatura aumenta. Este resultado sugiere que el incremento de la temperatura implica un realce del contenido trans a expensas del contenido cis. En las curvas representadas se observa claramente como el ratio de absorbancia cambia su pendiente para un valor de temperatura definido que puede ser asociado a la temperatura de transición vítrea, T_g . y al aumentar la cantidad de nanopartículas en la muestra PMMA-sílice, la temperatura de transición vítrea aumenta.

▪ Sin embargo para las muestras en las que se ha realizado un segundo ciclo de calentamiento el comportamiento del ratio con la temperatura es bastante diferente al obtenido para las muestras con un contenido del 2% y del 10% en peso de nanopartículas de sílice. No parece que exista un desplazamiento del equilibrio entre isómeros cis y trans. La razón de este resultado parece evidente si se tiene en cuenta que en estas muestras el primer ciclo de calentamiento ha podido servir para llegar a una situación más estable en cuanto a la proporción de isómeros cis respecto a los trans.

▪ Con objeto de estudiar el **efecto de la presencia de nanopartículas** se han estudiado los espectros de una muestra de PMMA con un 0% de nanopartículas de sílice, es decir, polimetilmetacrilato puro y PMMA con un 20% de nanopartículas de sílice, la máxima cantidad de polimetilmetacrilato con nanopartículas de sílice estudiada en nuestro proyecto. Los espectros FTIR son prácticamente los mismos excepto: i) en el intervalo que va desde 980 cm^{-1} a 1150 cm^{-1} , en el que las contribuciones de las bandas que provienen de los modos de tensión Si-O-Si típicos de la sílice se observan con claridad y ii) para la banda a 1732 cm^{-1} asignada al grupo carbonilo que se muestra ligeramente más estrecha cuando existen nanopartículas en el interior de la matriz de PMMA.

▪ Al realizar el análisis sobre el intervalo $1320\text{-}1220\text{ cm}^{-1}$ correspondiente a la banda de éster se extrae que existe una ligera disminución de la relación de bandas (cociente de absorbancias) I_{1270}/I_{1242} cuando incorporamos nanopartículas de sílice al PMMA. Este resultado sugiere que la incorporación de nanopartículas favorece la conformación trans del grupo éster respecto de la cis.

▪ Para entender el efecto de la **cantidad de nanopartículas** se han realizado dos estudios al igual que en el análisis de la temperatura: el número de onda promedio y la relación de absorbancias o Ratio en función del porcentaje.



▪ En la representación del número de onda promedio se han excluido las muestras con un 2% y 10% de nanopartículas de sílice pues fueron sometidas a un solo ciclo de calentamiento con el objetivo de poder observar más claramente el comportamiento. Se observa que, en primer lugar, para todas las temperaturas el número de onda promedio $\langle \nu \rangle$ muestra una misma tendencia, primero aumenta hasta un máximo obtenido para el 6 % para luego disminuir o mantenerse constante. En segundo lugar, se puede observar como el $\langle \nu \rangle$ es más bajo a medida que aumentamos la temperatura. Estos resultados indican pues que la adición de nanopartículas no parece afectar en gran medida la posición de la banda asociada al grupo ester.

▪ En la evolución del Ratio de absorbancia con la cantidad de nanopartículas de sílice en una muestra PMMA- sílice para distintas temperaturas en la que tampoco se han tenido en cuenta los porcentajes del 2% y 10% en peso, podemos observar que las curvas siguen la misma tendencia. Primero aumentan hasta un máximo obtenido para un porcentaje de un 4% y luego disminuyen obteniendo casi todas las curvas el mismo valor del Ratio para un porcentaje del 6%. Por tanto el Ratio de absorbancia disminuye a medida que aumenta la cantidad de nanopartículas, exceptuando para la concentración del 0% que tiene un Ratio más bajo que para un 4 % de nanopartículas de sílice. Este resultado podría indicar como a medida que el contenido de nanopartículas aumenta existe una conformación preferencial condicionada por su presencia.